

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-029249

(43)Date of publication of application : 28.01.2000

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/097  
G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/16  
G03G 15/20  
G03G 21/10

---

(21)Application number : 10-195360

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.07.1998

(72)Inventor : HANDA TOMOHITO  
ONO MANABU  
KAWAMOTO KEIJI  
HASHIMOTO AKIRA

---

## (54) DRY TONER AND IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a dry toner having a good balance of image density and image fog, not causing trouble such as fusion to a drum and highly suitable for an electrophotographic process.

**SOLUTION:** The toner contains a binding resin, a colorant, a wax and an organometallic compd. The organometallic compd. is a zirconium complex or a zirconium complex salt having zirconium as a metallic element and an arom. diol, an arom. hydroxycarboxylic acid or an arom. polycarboxylic acid coordinated as a ligand and 0.1-50 wt.% of the binding resin is a polycarbonate resin having a main peak mol.wt. of 1,000-500,000 by gel permeation chromatography.

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In a toner which contains binding resin, colorant, a wax, and an organic metallic compound at least, This organic metallic compound has a zirconium as a metallic element, and as a ligand \*\* Aromaticdiol, It is a zirconium complex or zirconium salt which has configured aromatic hydroxycarboxylic acid or aromatic polycarboxylic acids, \*\* A dry type toner, wherein 0.1 to 50% of the weight of binding resin of this toner is polycarbonate system resin and main peak molecular weights by gel permeation chromatography (GPC) of this polycarbonate system resin are 1000-500,000.

[Claim 2] In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, The dry type toner according to claim 1, wherein the circle equivalent number mean particle diameter D1 (micrometer) of this toner is 2-10 micrometers and the degree of mean circle form of this toner is [ circularity standard deviation ] less than 0.040 in 0.920-0.995.

[Claim 3] The dry type toner according to claim 1 or 2 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.970-0.995.

[Claim 4] The dry type toner according to any one of claims 1 to 3 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 5] In a DSC curve by which a volatile constituent in this toner is 200 ppm or less, and this wax component is measured with a differential scanning calorimeter, The dry type toner according to any one of claims 1 to 4, wherein onset temperature of the starting point of an endothermic peak which has a maximum endothermic peak to a 50-100 \*\* field at the time of temperature up, and contains this maximum endothermic peak is not less than 40 \*\*.

[Claim 6] The dry type toner according to any one of claims 1 to 4, wherein a volatile constituent in this toner is 50 ppm or less.

[Claim 7] In fault plane observation of particle toner using a transmission electron microscope (TEM) of this toner, (1) As opposed to the circle equivalent weight mean diameter D4 (micrometer) of a weight reference of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus, 20 fault planes of particle toner which presents the major axis R which fills a relation of  $0.9 \leq R/D \leq 1.1$  are selected, (2) Inside of phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of this particle toner, So that the major axis r of the largest thing may be measured about each and an arithmetic mean of r/R (3) Calculated may fill arithmetic mean  $\leq 0.95$  of  $0.05 \leq r/R$ , The dry type toner according to any one of claims 1 to 6, wherein this wax component is distributed by island shape of spherical and/or a fuseau form substantially in binding resin.

[Claim 8] The dry type toner according to claim 7 characterized by this wax component being distributed by island shape of spherical and/or a fuseau form substantially in binding resin so that an arithmetic mean of said r/R may fill arithmetic mean  $\leq 0.90$  of  $0.25 \leq r/R$ .

[Claim 9] An electrifying process which impresses voltage to charge members and is charged from the exterior to electrostatic latent image support at least.

A latent image forming process which forms an electrostatic latent image in electrified electrostatic latent image support.

A developing process which develops an electrostatic charge image with a toner and forms a toner image on electrostatic latent image support.

A transfer process which transfers a toner image on electrostatic latent image support to a transfer material.

A fixing process which carries out heat fixing of the toner image on a transfer material.

Are the above the image formation method which it had, and this toner, It is a toner which contains binding resin, colorant, a wax, and an organic metallic compound at least, This organic metallic compound has a zirconium as a metallic element, and as a ligand \*\* Aromaticdiol, It is a zirconium complex or zirconium salt which has configured aromatic hydroxycarboxylic acid or aromatic polycarboxylic acids, \*\* It is characterized by 0.1 to 50% of the weight of binding resin of this toner being polycarbonate system resin, and main peak molecular

weights by gel permeation chromatography (GPC) of this polycarbonate system resin being 1000–500,000.

[Claim 10] In a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, The image formation method according to claim 9, wherein the circle equivalent number mean particle diameter D1 (micrometer) of this toner is 2–10 micrometers and the degree of mean circle form of this toner is [ circularity standard deviation ] less than 0.040 in 0.920–0.995.

[Claim 11] The image formation method according to claim 9 or 10 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.970–0.995.

[Claim 12] The image formation method according to any one of claims 9 to 11 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 13] In a DSC curve by which a volatile constituent in this toner is 200 ppm or less, and this wax component is measured with a differential scanning calorimeter, The image formation method according to any one of claims 9 to 12, wherein onset temperature of the starting point of an endothermic peak which has a maximum endothermic peak to a 50–100 °C field at the time of temperature up, and contains this maximum endothermic peak is not less than 40 °C.

[Claim 14] The image formation method according to any one of claims 9 to 12, wherein a volatile constituent in this toner is 50 ppm or less.

[Claim 15] In fault plane observation of particle toner using a transmission electron microscope (TEM) of this toner, (1) As opposed to the circle equivalent weight mean diameter D4 (micrometer) of a weight reference of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus, 20 fault planes of particle toner which presents the major axis R which fills a relation of  $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$  are selected, (2) Inside of phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of this particle toner, So that the major axis r of the largest thing may be measured about each and an arithmetic mean of r/R (3) Calculated may fill arithmetic mean  $\leq 0.95$  of  $0.05 \leq r/R$ , The image formation method according to any one of claims 9 to 14, wherein this wax component is distributed by island shape of spherical and/or a fuseau form substantially in binding resin.

[Claim 16] The image formation method according to claim 15 characterized by this wax component being distributed by island shape of spherical and/or a fuseau form substantially in binding resin so that an arithmetic mean of said r/R may fill arithmetic mean  $\leq 0.90$  of  $0.25 \leq r/R$ .

[Claim 17] The image formation method according to any one of claims 9 to 16, wherein movement speed of a toner support side in a developing area is the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed of an electrostatic latent image support side in this developing process and surface roughness Ra (micrometer) of this toner support is 1.5 or less.

[Claim 18] The image formation method according to any one of claims 9 to 17 countering with this toner support and allotting a ferromagnetic metal braid with a minute space.

[Claim 19] The image formation method according to any one of claims 9 to 17 contacting a braid which counters with this toner support and consists of elastic bodies.

[Claim 20] The image formation method according to any one of claims 9 to 19 developing negatives having a fixed gap with this electrostatic latent image support and toner support, and impressing a mutual electric field.

[Claim 21] The image formation method according to any one of claims 9 to 20, wherein this electrifying process contacts charge members to electrostatic latent image support, impresses voltage to charge members from the exterior and is charged in electrostatic latent image support.

[Claim 22] The image formation method according to any one of claims 9 to 21, wherein this electrostatic latent image support and a transfer device contact via this transfer material in the case of a transfer process which carries out electrostatic image transfer of the toner image on this electrostatic latent image support to a transfer material using a transfer device.

[Claim 23] The image formation method according to any one of claims 9 to 22 which this heat fixing process does not have supply of a fluid for offset prevention, or is characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a transfer material with the heat fixing device which does not have a fixing assembly cleaner.

[Claim 24] An image formation method given in either of claim 9 to 22 to which this heat fixing process is characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a transfer material by a pressurizing member which carries out opposite pressure welding at a heating body by which fixing support was carried out, and this heating body, and is stuck to this heating body via a film.

[Claim 25] Residual toner which is not transferred on electrostatic latent image support after transfer is cleaned and collected, The image formation method according to any one of claims 9 to 24 having a toner reuse mechanism in which supply this collected toner to a developing means, make a developing means hold again, and an electrostatic latent image on electrostatic latent image support is developed.

[Claim 26] An electrifying process which impresses voltage to charge members and is charged from the exterior

to electrostatic latent image support at least.

A latent image forming process which forms an electrostatic latent image in electrified electrostatic latent image support.

A developing process which develops an electrostatic charge image with a toner and forms a toner image on electrostatic latent image support.

The 1st transfer process that transfers a toner image on electrostatic latent image support to an intermediate transfer body.

The 2nd transfer process that transfers a toner image on this intermediate transfer body to a transfer material, and a fixing process which carries out heat fixing of the toner image on a transfer material.

Are the above the image formation method which it had, and this toner, It is a toner which contains binding resin, colorant, a wax, and an organic metallic compound at least, This organic metallic compound has a zirconium as a metallic element, and as a ligand \*\* Aromaticdiol, It is a zirconium complex or zirconium salt which has configured aromatic hydroxycarboxylic acid or aromatic polycarboxylic acids, \*\* It is characterized by 0.1 to 50% of the weight of binding resin of this toner being polycarbonate system resin, and main peak molecular weights by gel permeation chromatography (GPC) of this polycarbonate system resin being 1000–500,000.

[Claim 27]In a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, The image formation method according to claim 26, wherein the circle equivalent number mean particle diameter D1 (micrometer) of this toner is 2–10 micrometers and the degree of mean circle form of this toner is [ circularity standard deviation ] less than 0.040 in 0.920–0.995.

[Claim 28]The image formation method according to claim 26 or 27 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.970–0.995.

[Claim 29]The image formation method according to any one of claims 26 to 28 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 30]In a DSC curve by which a volatile constituent in this toner is 200 ppm or less, and this wax component is measured with a differential scanning calorimeter, The image formation method according to any one of claims 26 to 29, wherein onset temperature of the starting point of an endothermic peak which has a maximum endothermic peak to a 50–100 \*\* field at the time of temperature up, and contains this maximum endothermic peak is not less than 40 \*\*.

[Claim 31]The image formation method according to any one of claims 26 to 29, wherein a volatile constituent in this toner is 50 ppm or less.

[Claim 32]In fault plane observation of particle toner using a transmission electron microscope (TEM) of this toner, (1) As opposed to the circle equivalent weight mean diameter D4 (micrometer) of a weight reference of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus, 20 fault planes of particle toner which presents the major axis R which fills a relation of  $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$  are selected, (2) Inside of phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of this particle toner, So that the major axis r of the largest thing may be measured about each and an arithmetic mean of  $r/R$  (3) Calculated may fill arithmetic mean  $\leq 0.95$  of  $0.05 \leq r/R$ , The image formation method according to any one of claims 26 to 31, wherein this wax component is distributed by island shape of spherical and/or a fuseau form substantially in binding resin.

[Claim 33]The image formation method according to claim 32 characterized by this wax component being distributed by island shape of spherical and/or a fuseau form substantially in binding resin so that an arithmetic mean of said  $r/R$  may fill arithmetic mean  $\leq 0.90$  of  $0.25 \leq r/R$ .

[Claim 34]In this developing process, movement speed of a toner support side in a developing area, The image formation method according to any one of claims 26 to 33 characterized by being the speed of 1.05 to 3.0 times of this, and surface roughness Ra (micrometer) of this toner support being 1.5 or less to movement speed of an electrostatic latent image support side.

[Claim 35]The image formation method according to any one of claims 26 to 34 countering with this toner support and allotting a ferromagnetic metal braid with a minute space.

[Claim 36]The image formation method according to any one of claims 26 to 34 contacting a braid which counters with this toner support and consists of elastic bodies.

[Claim 37]The image formation method according to any one of claims 26 to 36 developing negatives having a fixed gap with this electrostatic latent image support and toner support, and impressing a mutual electric field.

[Claim 38]The image formation method according to any one of claims 26 to 37, wherein this electrifying process contacts charge members to electrostatic latent image support, impresses voltage to charge members from the exterior and is charged in electrostatic latent image support.

[Claim 39]The image formation method according to any one of claims 26 to 38, wherein this intermediate transfer body and a transfer device contact via this transfer material in the case of the 2nd transfer process

that carries out electrostatic image transfer of the toner image on this intermediate transfer body to a transfer material using a transfer device.

[Claim 40]The image formation method according to any one of claims 26 to 39 which this heat fixing process does not have supply of a fluid for offset prevention, or is characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a recording material with the heat fixing device which does not have a fixing assembly cleaner.

[Claim 41]The image formation method according to any one of claims 26 to 39 characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a recording material by a pressurizing member in which this heat fixing process carries out opposite pressure welding at a heating body by which fixing support was carried out, and this heating body and, which it sticks to this heating body via a film.

[Claim 42]Residual toner which is not transferred on electrostatic latent image support after transfer is cleaned and collected, The image formation method according to any one of claims 26 to 41 having a toner reuse mechanism in which supply this collected toner to a developing means, make a developing means hold again, and an electrostatic latent image on electrostatic latent image support is developed.

---

[Translation done.]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the image formation method using the dry type toner (a toner is called below) used for the record method using a xerography, an electrostatic recording method, magnetic recording, a toner jet process, etc., and this toner. It is related with the image formation method using the toner used for the image recorder which can be used for a copying machine, a printer, a facsimile, a plotter, etc. in detail, and this toner.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many methods are conventionally known as a xerography, Generally use a photoconductivity substance, form an electric latent image on image support (photo conductor) by various means, and it ranks second, After developing negatives, visible-image-izing this latent image with a toner and transferring a toner image to transfer materials, such as paper, if needed, a toner image is established on a transfer material with heat, a pressure, etc., and a copy is obtained.

[0003] As a method of visualizing an electric latent image, the cascade developing-negatives method, the magnetic brush developing-negatives method, the pressurizing development method, etc. are known. The method of making the between on a photo conductor and a sleeve fly in an electric field using the rotation sleeve which allotted the magnetic pole to the center is also used using magnetic toner.

[0004] Since carrier particles, such as a glass bead and iron powder, are required for a two-ingredient development system compared with an one-ingredient method, it is difficult a miniaturization and to carry out the weight saving of the developer itself. Since the two-ingredient development system needs to keep the concentration of the toner in a career constant, the device which detects toner density and supplies the toner of an initial complement is required for it. Therefore, a developer is greatly heavy also here and this cost also becomes high. Since such a device is not needed in an one-ingredient development system, and it can do cheaply small lightly too, it is desirable.

[0005] What is called a toner jet method that applies a dry type toner directly according to electrostatic force on a recording material in recent years, is established in a toner image on a transfer material with heat, a pressure, etc., and obtains a copy is also proposed. In order that a toner jet method may transfer a dry type toner directly on a recording material, without needing members, such as electrostatic latent image support, compared with the electrostatic-charge-image-development method from the former, simplification of a device is possible for it, and it is preferred in low-pricing. There is much possibility in respect of printing speed to improvement in the speed of printing, or high-speed full color printing.

[0006] In the printer, LBP or an LED printer is the mainstream of the latest commercial scene, and high resolution, i.e., the thing which was about 300 dpi conventionally, is being set to 1200 and 2400dpi as a direction of technical. As for the development system, according to the flow, the high definition has been required more in connection with this. Also in a copying machine, advanced features by digitization are the mainstream of the latest commercial scene, therefore the development system is also progressing in the high resolution direction, and high resolution and a high definition development system have been required like a printer.

[0007] Then, adding a specific charge controlling agent as an additive agent which gives desired frictional electrification nature to particle toner for the purpose of the highly minute-ized development of a toner is performed. As a publicly known charge controlling agent known for the technical field concerned today, there are resin containing metallic complexes, such as a metallic complex of a monoazo color, hydroxycarboxylic acid, dicarboxylic acid, and aromaticdiol, and an acid component as negative frictional electrification nature. As right frictional electrification nature, the polymer etc. which have nigrosine dye, azine dye, triphenylmethane series dyes and pigments, quarternary ammonium salt, and quarternary ammonium salt in a side chain are known.

[0008] Since many of these charge controlling agents are colored and use to color toner has restriction, there is much what cannot demonstrate sufficient electrification controllability. Although a small number of charge controlling agent is colorless very much, electrification control ability is not enough, and the homogeneity of a highlight is not obtained, or it has a fault, like change of the image concentration in a durability test is large, and

cannot become practical toner performance.

[0009]Conventionally the metal complex and metal salt of aromatic carboxylic acid, JP,53-127726,A, JP,57-111541,A, JP,57-124357,A, JP,57-104940,A, JP,61-69073,A, JP,61-73963,A, JP,61-267058,A, JP,62-105156,A, JP,62-145255,A, JP,62-163061,A, JP,63-208865,A, JP,3-276166,A, JP,4-84141,A, and JP,8-160668,A are partly proposed as the start. However, although what is proposed by these gazettes is excellent in each from a viewpoint of frictional electrification grant, in development nature, it is difficult to maintain especially the balance of image concentration and image fogging, and it is still insufficient [ what ] as electrification control ability of a toner.

[0010]Then, the toner which specified profile coefficient SF-1 and SF-2 as a method of raising frictional electrification nature is proposed. It has not come to attain [ in / since the surface is easy to be rubbed uniformly, improve in frictional electrification nature and a certain amount of improvement is accepted about development nature or transfer nature, but this toner is insufficient as an effect, and / development nature ] highly minute-ization.

[0011]On the other hand, to a demand of high resolution and a high definition developing method, JP,1-112253,A, Although the small grain diameter toner which has specific particle size distribution is proposed in JP,1-191156,A, JP,2-214156,A, JP,2-284158,A, JP,3-181952,A, and JP,4-162048,A, After all, in addition to the problem of the image quality degradation by toner degradation etc., or transfer nature like \*\*\*\*, when the operating environment of a toner was under low-humidity/temperature, decline in the developing efficiency by superfluous electrification of a toner was caused, and it had a problem of reducing resolution remarkably.

[0012]Mean particle diameter in JP,9-160283,A at 6-10 micrometers. The degree of mean circle form has 0.85-0.98, and the toner whose content of 0.85 or less particle circularity is 10 or less % of the weight is proposed, Although reference is made about the mobility of a toner, electrification standup nature, and the cleaning nature by a cleaning blade, about the endurance or environmental stability of a toner accompanying diameter[ of a granule ]-izing of a toner, it is not considered at all, and has not resulted in highly minute development.

[0013]furthermore — JP,9-197714,A — the ratio of the 50% pitch diameter A of developer particles, and the 10% pitch diameter B — B/A at 40 to 80%. The degree of mean circle form is proposed about the developer comprehensively taken into consideration, when circularity controls toner shape by 0.93-1.0 so that 0.85 or less rate will be 3.0% or less. However, although a certain amount of improvement is found by the stability of the image concentration of a developer, etc., the degree of mean circle form exceeded 0.96, and a pitch diameter was not taken into consideration by the actual condition at all about the diameter-sized toner of a granule of 8 micrometers or less 50%, but it has left the room for an improvement to the problem like \*\*\*\*.

[0014]In transfer, there was a tendency which the adhesion force (an image-force, Van der Waals force, etc.) to the photo conductor of particle toner is becoming large, and a transfer residual toner increases as a result compared with the Coulomb force concerning particle toner as the toner byway-sized.

[0015]Although the development stability of the toner is demanded under environment, such as high-humidity/temperature, there is no toner which is fully especially satisfied with the diameter-sized toner of a granule of these demands.

[0016]Although various performances demanded from a toner which was mentioned above have many mutually reciprocal things, and to both satisfy them highly efficiently moreover is desired increasingly in recent years and also research on the all-inclusive correspondence which also included the developing characteristic is done, there is nothing still sufficient.

[0017]A system with little waste toner which is the target of abandonment is desired from a viewpoint of nature conservation ecology. The image formation method using the dry type toner and this toner which do not contain a substance harmful to human bodies, such as a heavy metal, is searched for. Also for these reasons, a dry type toner, the toner which is excellent in matching with a development process especially electrostatic latent image support, an intermediate transfer body, charge members, etc., and the developing method which was adapted for the toner good are required.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the dry type toner and image formation method which solved the problem of the above-mentioned conventional technology.

[0019]That is, the purpose of this invention is to provide the dry type toner which was excellent in electrification controllability without using a heavy metal etc.

[0020]Furthermore, the purpose of this invention is to provide the dry type toner and image formation method which were able to balance image concentration and an image fogging ghost by improving the electrifying stability of a toner.

[0021]In the image formation method which uses this toner, the purpose of this invention is to provide the dry type toner and image formation method which have an adverse effect on neither a developing sleeve, nor a photo conductor drum, an intermediate transfer body, etc. and which were highly applied to the electrophotography process.



[0022]

[Means for Solving the Problem] This invention persons about a dry type toner containing an organic metallic compound which has a zirconium, and polycarbonate system resin. When influence which particle diameter frequency distribution and circularity frequency distribution of particle toner have on development nature, environmental stability, and endurance was considered, it found out that there was very deep relation and resulted in this invention.

[0023] Namely, in a toner with which this invention contains binding resin, colorant, a wax, and an organic metallic compound at least, This organic metallic compound has a zirconium as a metallic element, and as a ligand \*\* Aromaticdiol, It is a zirconium complex or zirconium salt which has configured aromatic hydroxycarboxylic acid or aromatic polycarboxylic acids, \*\* It is related with a dry type toner, wherein 0.1 to 50% of the weight of binding resin of this toner is polycarbonate system resin and main peak molecular weights by gel permeation chromatography (GPC) of this polycarbonate system resin are 1000–500,000.

[0024] This invention relates to an image formation method which used this toner.

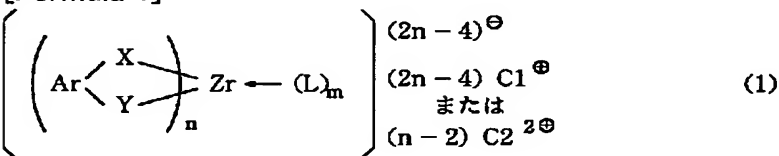
[0025]

[Embodiment of the Invention] As a suitable organic zirconium compound for the dry type toner of this invention, they are a complex compound of a zirconium, or an aromatic–carboxylic–acid salt of a zirconium. It is zirconium salt which has zirconium ion as a metal ion and has aromatic carboxylic acid as this ion as a suitable organic metallic compound. The hafnium element may be included in this zirconium on the zirconium element standard less than [ 20wt% ]. As a ligand of the complex compound of a zirconium, and the aromatic–carboxylic–acid salt of a zirconium, what is carrying out 2–4–piece chelate formation of aromaticdiol, aromatic hydroxycarboxylic acid, or the aromatic polycarboxylic acids is preferred, and what it has 2–3 pieces is still more preferred. It may be a mixture of a complex and complex salt with which the complex, the complex salt, or the ligand from which the number of chelate formation differs is different. It may be a mixture of a salt in which the numbers of ionization of acid ion differ.

[0026] As the zirconium complex or zirconium complex salt of aromaticdiol, aromatic hydroxycarboxylic acid, and aromatic polycarboxylic acids, the organic zirconium compound which can express with a general formula (1) is preferred.

[0027]

[Formula 1]



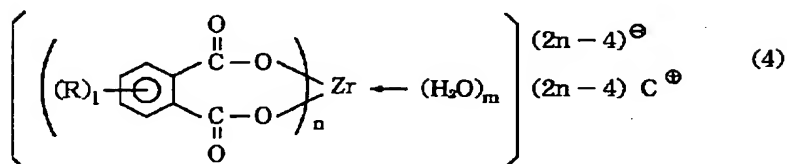
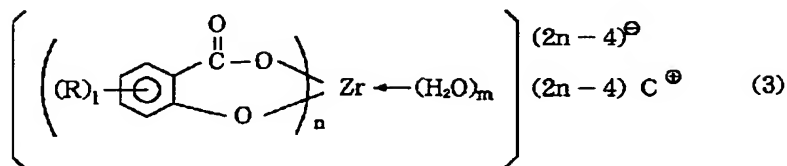
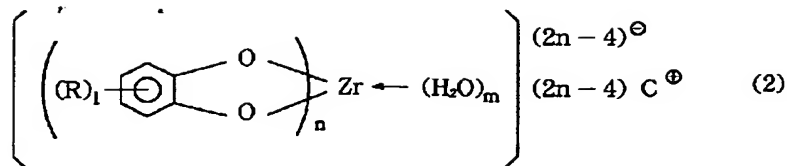
[0028] In a general formula (1), as a substituent Ar An alkyl group, an aryl group, An aralkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an alkoxy group, It may have an aryloxy group, a hydroxyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, an acyl group, an acyloxy group, a carboxyl group, halogen, a nitro group, a cyano group, an amino group, an amide group, and a carbamoyl group. Aromatic residue is expressed, X and Y express–O– and –CO–O–, and X and Y may be the same or may differ from each other, L expresses neutral ligand, water, alcohol, ammonia, alkylamine, and pyridine, C1 expresses a univalent cation, hydrogen, a univalent metal ion, ammonium, and alkylammonium, C2 expresses a divalent cation and a divalent metal ion, n expresses 2, 3, and 4, and m expresses 0, 2, and 4. The aromatic carboxylic acid and aromaticdiol which serve as a ligand in each complex or complex salt may be the same, or may differ from each other. It may be a mixture of the complex compound in which the number of n and m differs. As aromatic residue, from the viewpoint of the improvement in dispersibility of the complex to the inside of binding resin and complex salt, or a viewpoint of the improvement in electrostatic property, The benzene ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, and a phenanthrene ring are preferred, an alkyl group, a carboxyl group, and a hydroxyl group are preferred as a substituent, water is preferred as L, and hydrogen, sodium, potassium, ammonium, and alkylammonium are preferred as C1.

[0029] A desirable complex or complex salt is an organic zirconium compound which can express with the general formula (2), (3), and (4).

[0030]

[Formula 2]



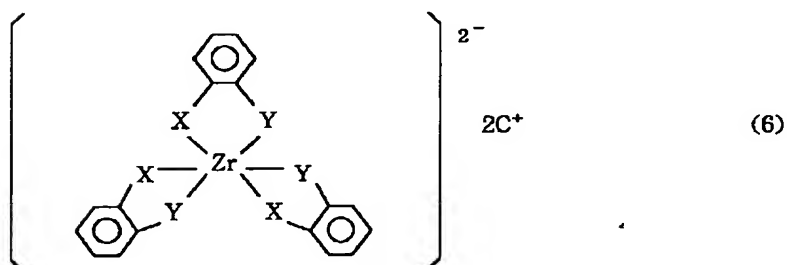
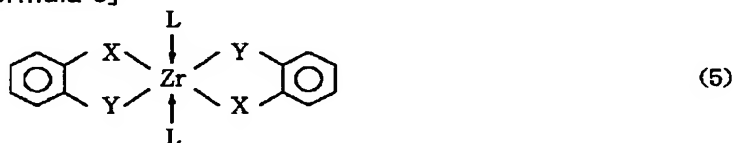


[0031] R in a general formula (2), (3), and (4) Hydrogen, an alkyl group, an aryl group, An aralkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an alkoxy group, An aryloxy group, a hydroxyl group, an acyloxy group, an alkoxy carbonyl group, An aryloxy carbonyl group, an acyl group, a carboxyl group, halogen, Express a nitro group, an amino group, and a carbamoyl group, connect mutually, and An aliphatic series ring, Even if may form an aromatic ring or heterocycle, it may have the substituent R to this ring in this case, and it may have the eight substituents R from 1 and is the same respectively, May differ and C A univalent cation, hydrogen, an alkaline metal, ammonium, Alkylammonium is expressed, 1 expresses the integer of 1-8, n expresses 2, 3, and 4, m expresses 0, 2, and 4, and the aromatic carboxylic acid and aromatic diol which serve as a ligand in each complex or complex salt may be the same thing, or may differ from each other. It may be a mixture of the complex compound in which the number of n and m differs. From the viewpoint of the improvement in dispersibility of the complex to the inside of binding resin and complex salt, or a viewpoint of the improvement in electrostatic property, as the substituent R, an alkyl group, an alkenyl group, a carboxyl group, and a hydroxyl group are preferred, and hydrogen, sodium, potassium, ammonium, and alkylammonium are preferred as C. The environmental stability which does not have counterion and which is a zirconium neutral complex in n= 2 in a general formula, and was excellent is acquired, especially a desirable thing is excellent also in the dispersibility to the inside of binding resin, and good endurance is obtained.

[0032] A zirconium complex or complex salt used for this invention is a complex compound of 6 coordination or 8 coordination, and a complex compound which turns into a diplokaryon complex compound in which a ligand carried out the bridging, and serves as rational formula top 6 coordination is in 8 coordination. The structure is illustrated for a typical thing of structure of such a complex compound by following general chemistry type (5) - (9). What does not have the ligand L in the following structures is included.

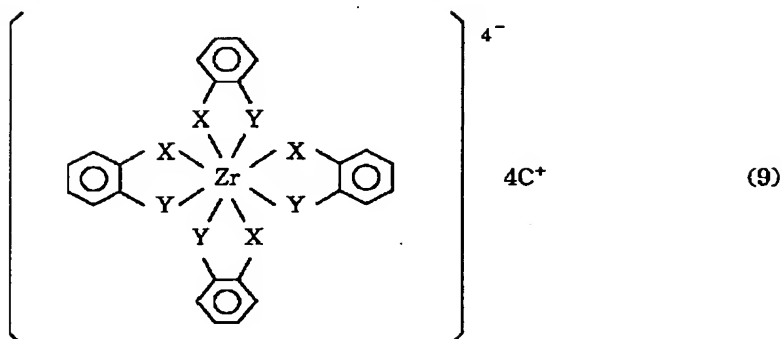
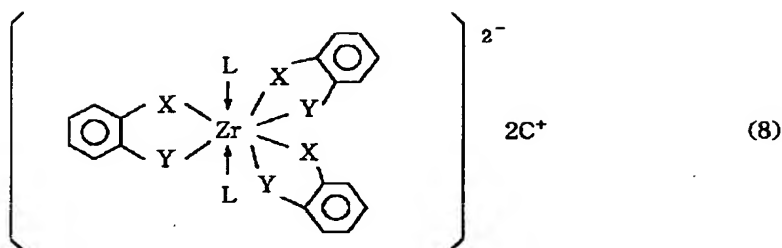
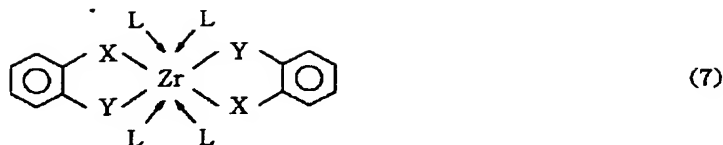
[0033]

[Formula 3]



[0034]

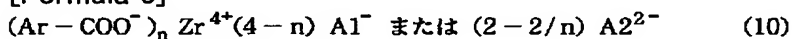
[Formula 4]



[0035]The organic zirconium compound which can express with the general formula (10) and (11) as zirconium salt of aromatic carboxylic acid on the other hand is preferred.

[0036]

[Formula 5]

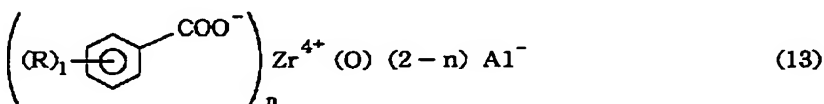
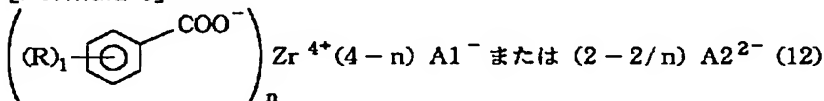


[0037]In a general formula (10) and (11), as a substituent Ar An alkyl group, An aryl group, an aralkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an alkoxy group, An aryloxy group, a hydroxyl group, an acyloxy group, an alkoxycarbonyl group, An aryloxy carbonyl group, an acyl group, a carboxyl group, halogen, . It may have a nitro group, a cyano group, an amino group, an amide group, and a carbamoyl group. Aromatic residue is expressed, A1 expresses a univalent anion, halogen ion, a hydroxide ion, and nitrate ion, A2 expresses a divalent anion, sulfate ion, and hydrogen phosphate ion, and n expresses 1, 2, 3, and 4. The aromatic carboxylic acid and aromaticdiol which serve as acid ion in each metal salt may be the same, or may differ from each other. It may be a mixture of a salt in which the number of n differs. From the viewpoint of the improvement in dispersibility of metal salt to the inside of binding resin, or a viewpoint of the improvement in electrostatic property, as aromatic residue, The benzene ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, and a phenanthrene ring are preferred, an alkyl group, a carboxyl group, a hydroxyl group, and an acyloxy group are preferred as a substituent, and n of n is [ the thing of 2 ] preferred in a general formula (10) at the thing of 4, and a general formula (11).

[0038]Desirable metal salt is zirconium salt which can express with the general formula (12) and (13).

[0039]

[Formula 6]



[0040]R in a general formula (12) and (13) Hydrogen, an alkyl group, an aryl group, An aralkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an alkoxy group, An aryloxy group, a hydroxyl group, an alkoxycarbonyl group, an aryloxy carbonyl group, An acyloxy group, an acyl group, a carboxyl group, halogen, a nitro group, Express an amino group, an amide group, and a carbamoyl group, connect mutually, and An aliphatic series ring, Even if it may have

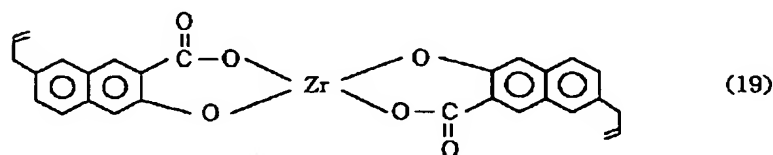
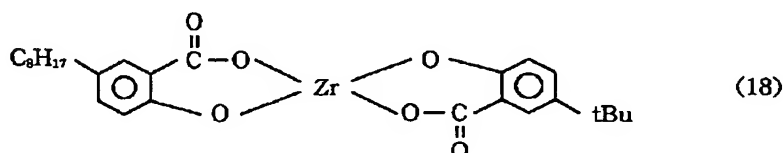
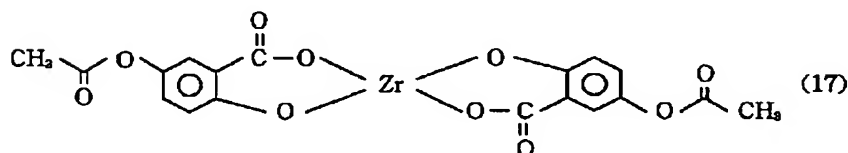
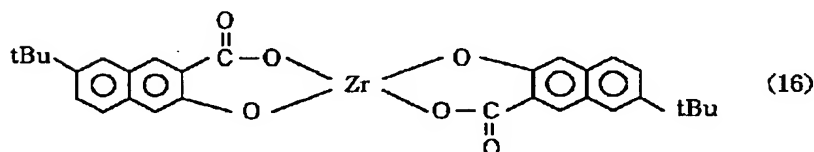
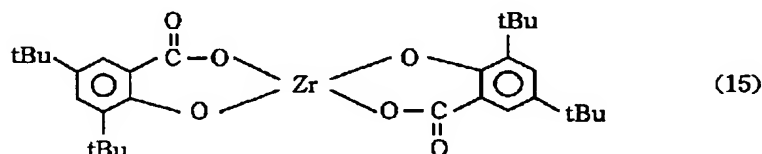
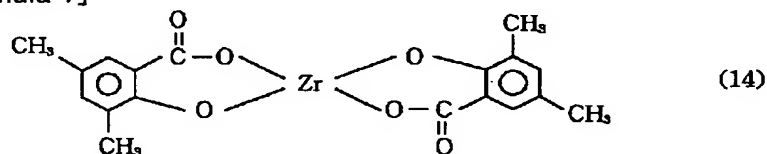
from 1 the eight substituents R which may form an aromatic ring or heterocycle and may have the substituent R to this ring in this case and is the same respectively, It may differ and A1 expresses a univalent anion, halogen ion, a hydroxide ion, and nitrate ion, A2 expresses a divalent anion, sulfate ion, and hydrogen phosphate ion, 1 expresses the integer of 1-8, and n expresses 2, 3, and 4. The aromatic carboxylic acid and aromaticdiol which serve as acid ion in each metal salt may be the same, or may differ from each other. It may be a mixture of a salt in which the number of n differs. From the viewpoint of the improvement in dispersibility of metal salt to the inside of binding resin, or a viewpoint of the improvement in electrostatic property. As a substituent, an alkyl group, an alkenyl group, a carboxyl group, a hydroxyl group, and an acyloxy group are preferred, the environmental stability which the thing of 2 was [ environmental stability / of n / n ] preferred in the thing of 4 and the general formula (13), and was excellent is acquired in a general formula (12), and the endurance which excelled and was excellent also in the dispersibility to the inside of binding resin is obtained.

[0041]An organic zirconium compound of this invention Zirconium oxide chloride, zirconium sulfate, Zirconium compounds, such as an organic acid zirconium, are dissolved in water, alcohol, and an alcoholic aqueous solution, and it is compounded by adding aromatic carboxylic acid, aromaticdiol, and such alkali metal salt, or adding aromatic carboxylic acid, and aromaticdiol and alkali chemicals. These organic zirconium compounds are recrystallized with an alcoholic aqueous solution etc., and are refined by alcoholic washing. In the case of complex salt, complex salt with various counterions is obtained by processing output by mineral acid, alkali chemicals, and an amine agent. In this invention, things which it has two or more sorts, such as a hydrogen ion, alkali metal ion, and ammonium ion, are also included in counterion of zirconium complex salt.

[0042]Although an example of an organic zirconium compound used for this invention is given to below, a rational formula is shown here. Although what has configured 2-4 water molecules is contained, a statement of a water molecule is omitted here. Although counterion contains what it has two or more sorts, only most counterions are indicated here.

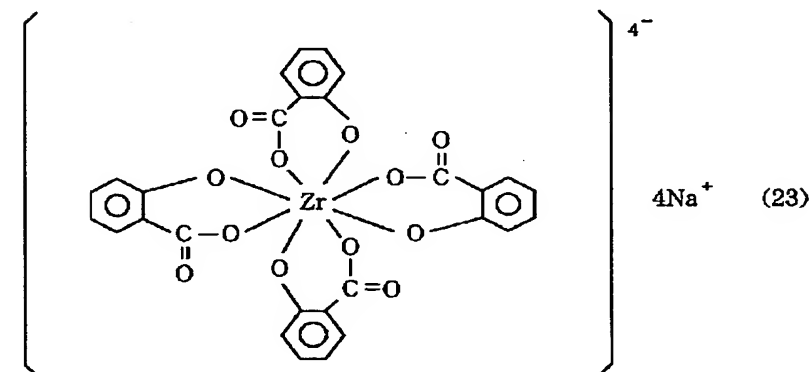
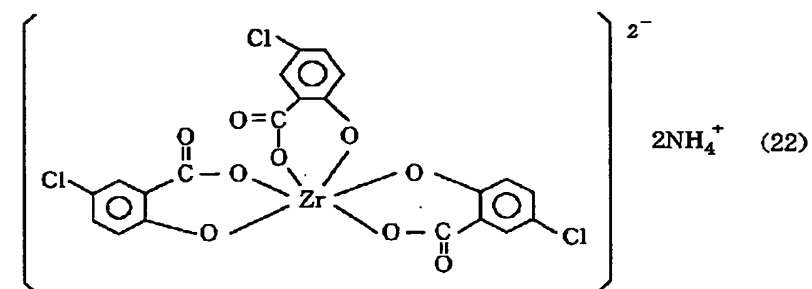
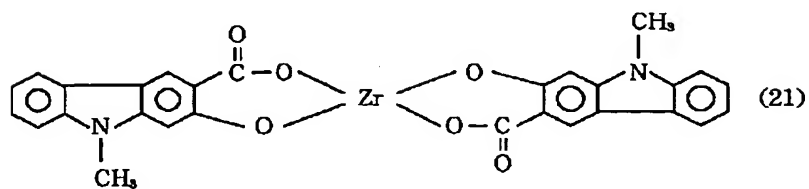
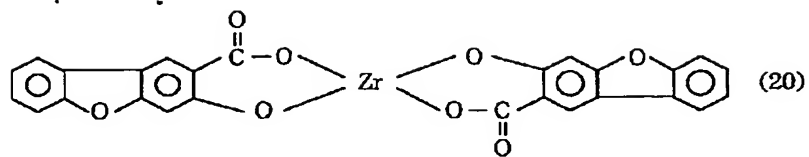
[0043]

[Formula 7]



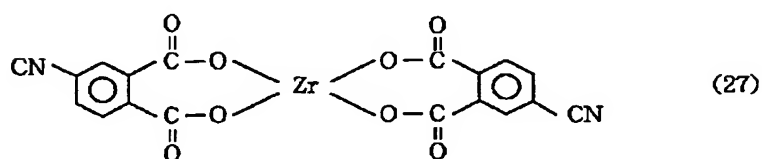
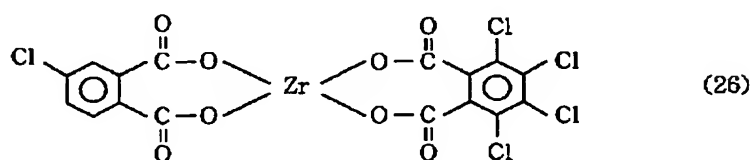
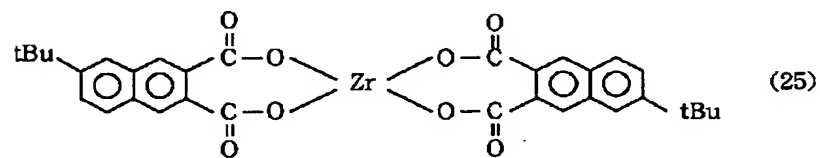
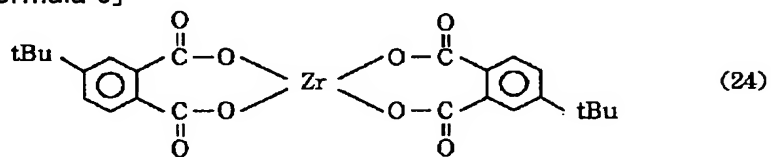
[0044]

[Formula 8]



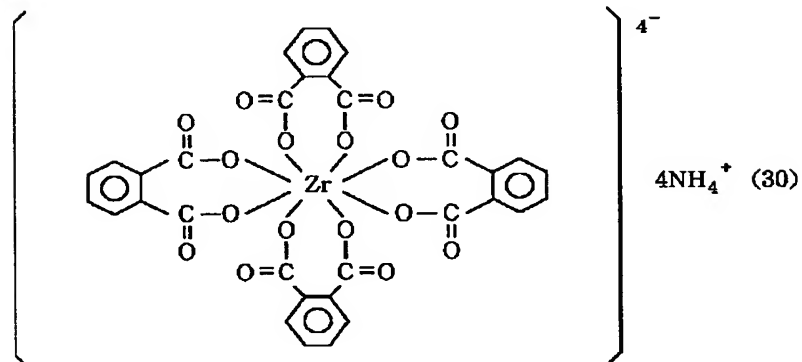
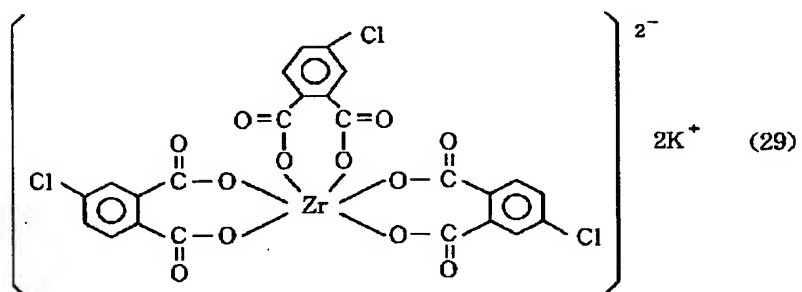
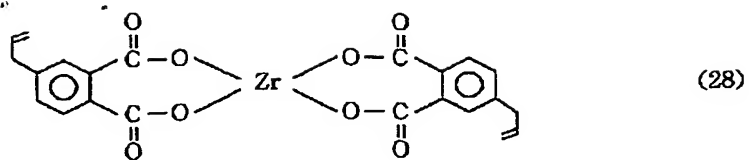
[0045]

[Formula 9]

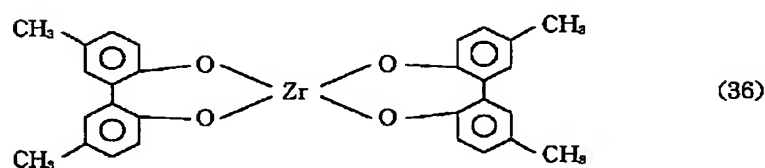
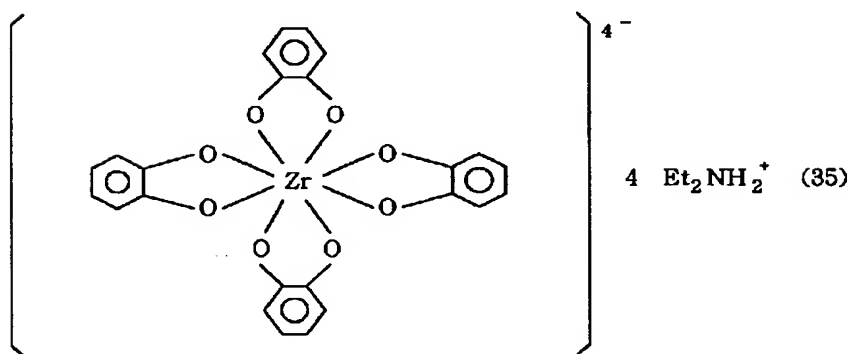
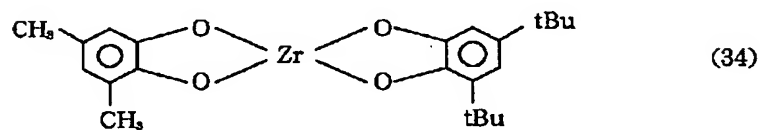
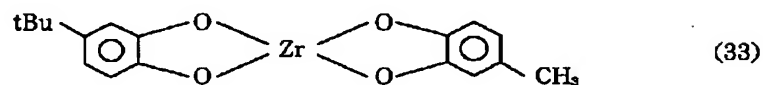
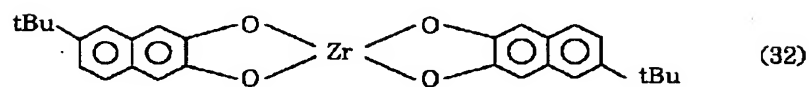
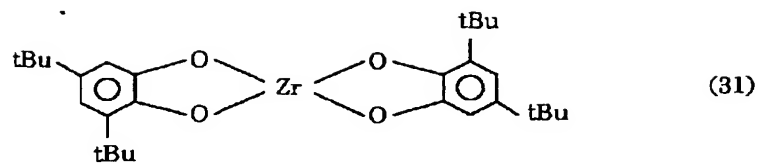


[0046]

[Formula 10]

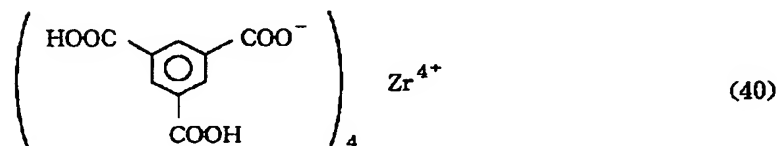
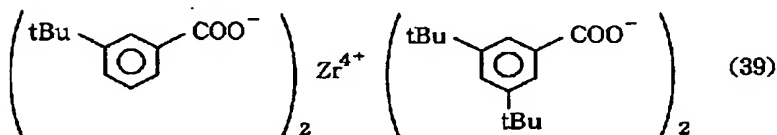
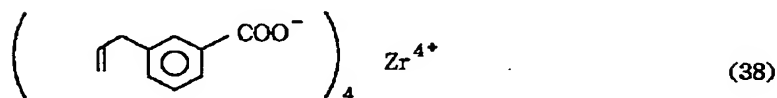
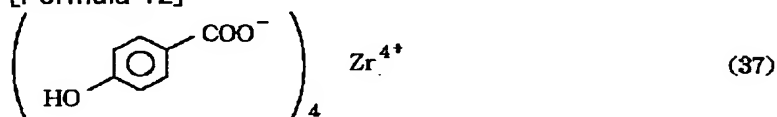


[0047]  
[Formula 11]



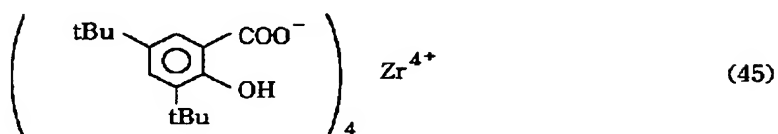
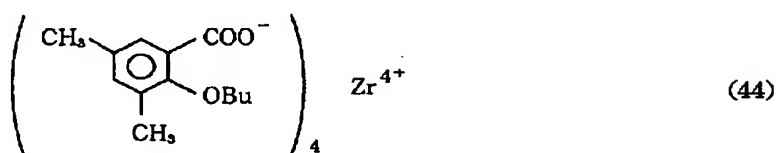
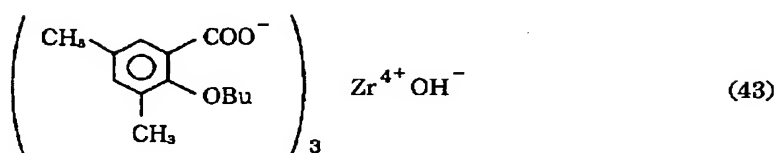
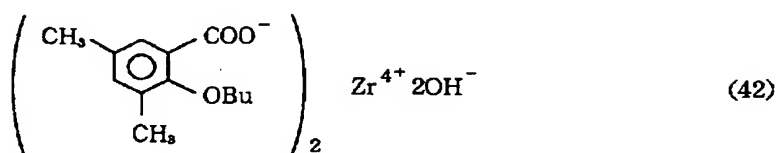
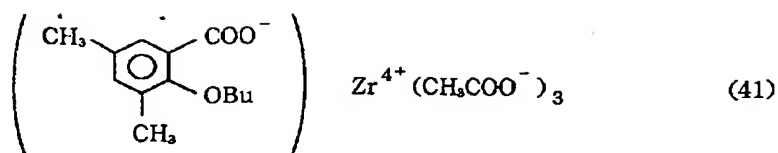
[0048]

[Formula 12]



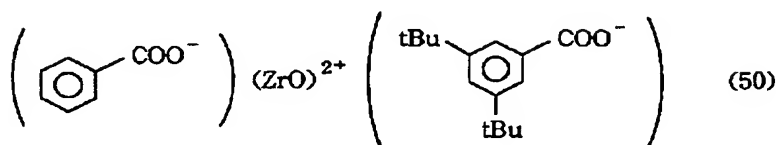
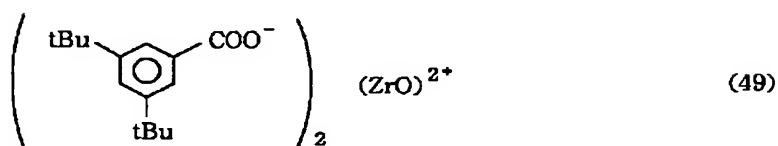
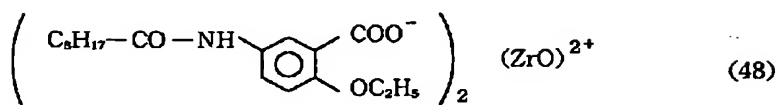
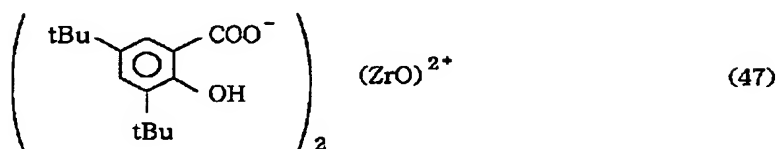
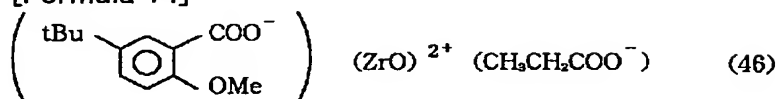
[0049]

[Formula 13]



[0050]

[Formula 14]



[0051] There are a method of adding the complex compound of the zirconium of this invention or the aromatic-carboxylic-acid salt of a zirconium inside a toner as a method which a toner is made to contain, and the method of carrying out externally adding to the toner exterior.

[0052] The addition in the case of carrying out internal has 0.1 to 10 preferred weight section to binding resin 100 weight section, and it is more preferred to use it in the range of 0.5 to 5 weight section. In less than 0.1 weight sections, improvement is not found in the electrostatic property of a toner and it is not desirable. If ten weight sections are exceeded, it is not desirable from an economic viewpoint.

[0053] When carrying out externally adding, 0.01 to 5 weight section is preferred to binding resin 100 weight



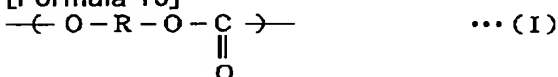
section, and it is preferred to make it adhere to a toner surface in mechanochemical especially.

[0054] Furthermore, the complex compound of the zirconium of this invention or the aromatic-carboxylic-acid salt of a zirconium can also be used combining a publicly known charge controlling agent which was described by the Prior art. By other organometallic complexes, metal salt, and chelate compound, for example, a monoazo metal complex, Carboxylic acid derivatives, such as an acetylacetonate metal complex, a hydroxycarboxylic acid metal complex, a polycarboxylic acid metal complex, a polyol metal complex, metal salt of carboxylic acid, a carboxylic anhydride, and ester species, the condensation product of an aromatic type compound, etc. are mentioned. Phenol derivatives, such as a bisphenol derivative and carixarene, etc. are used.

[0055] In this invention, binding resin of a toner uses polycarbonate system resin together. Especially, it is preferred to use together polycarbonate system resin which has a repeating unit shown by following general formula (I) in molecular structure, the electrifying characteristic of a toner improves, and image fogging and spilling are improved, and a high-definition picture which is excellent in dot reproducibility can be acquired. Since it becomes possible to give a moderate mechanical strength to a toner and influence of toner degradation can be made into the minimum also to a drying process and conglomeration processing of a toner not only like matching with an image forming device improving but the above-mentioned, performance improves synergistically.

[0056]

[Formula 15]

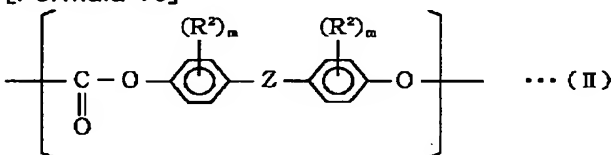


[R shows an organic group among a formula.]

[0057] The above-mentioned general formula (I) will be following general formula (II), if all the publicly known polycarbonate that dihydric phenol and a carbonate precursor are made to react with a solution technique or scorification for example, and is manufactured although there is a thing of various structures can be used and an example is given.

[0058]

[Formula 16]

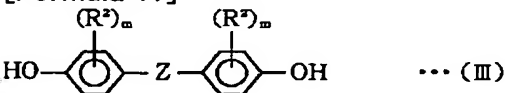


[R<sup>2</sup> are a hydrogen atom, an aliphatic hydrocarbon group, and an aromatic substitution group among a formula, when this R<sup>2</sup> is plurality, they may be the same, it may differ and m is the number of 0-4. Z shows a single bond, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic substitution group, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, combination expressed with -CO-combination, etc. The polymer etc. which have a repeating unit of the structure expressed with ] are mentioned.

[0059] This polycarbonate resin is usually general formula (III) - (V), although various things are appropriate.

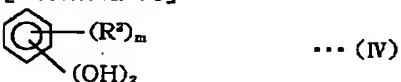
[0060]

[Formula 17]



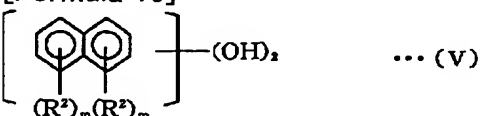
[0061]

[Formula 18]



[0062]

[Formula 19]



(R<sup>2</sup>, m, and Z are the same as the above among a formula.) — it can manufacture easily by making carbonate precursors expressed, such as a dihydric phenol, phosgene, or a carbonic ester compound, react. By namely, a reaction with a carbonate precursor like the bottom of existence of a publicly known acid acceptor and a

molecular weight modifier, a dihydric phenol, and phosgene in solvents, such as a methylene chloride, for example. Or it is manufactured by the ester exchange reaction of a dihydric phenol and a carbonate precursor like diphenyl carbonate.

[0063] There is what that is expressed with the above-mentioned general formula (III) - (V) are various as a dihydric phenol, and it is 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. [common name : Begin bisphenol A] and for example, A screw. (4-hydroxyphenyl) Methane; A screw. (4-hydroxyphenyl) Phenylmethane; A screw. (4-hydroxyphenyl) Naphthyl methane; A screw. (4-hydroxyphenyl) - (4-isopropylphenyl) Methane; A screw. (3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) methane; — 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane; — 1-naphthyl 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane; — 1-phenyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane; — a 1,2-screw. (4-hydroxyphenyl) Ethane; A 2-methyl-1,1-screw. (4-hydroxyphenyl) Propane; A 2,2-screw. (3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane; — 1-ethyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)propane; — 2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane; — 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)butane; — a 2,2-screw. (4-hydroxyphenyl) butane; — 1,4-bis(4-hydroxyphenyl)butane; — 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)pentane; — 4-methyl-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)pentane; — 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)Si. Clo hexane; A 2,2-screw. (4-hydroxyphenyl) Hexane; A 4,4-screw. (4-hydroxyphenyl) Heptane; Dihydroxy aryl alkanes, such as a 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)nonane; 1 and 10-bis(4-hydroxyphenyl)Decan; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclodecane. Bis(4-hydroxyphenyl)sulfone; Dihydroxy aryl sulfones, such as a bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfone. Bis(4-hydroxyphenyl)ether; Dihydroxy aryl ether, such as bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ether, 4,4'-dihydroxybenzophenone; Dihydroxy aryl ketone, such as 3,3',5,5'-tetramethyl 4,4'-dihydroxybenzophenone. bis(4-hydroxyphenyl)sulfide; — a screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl sulfide; — dihydroxy aryl sulfides, such as a bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfide,.) Dihydroxy aryl sulfoxides, such as a bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxide. Dihydroxydiphenyl, such as 4,4'-JIHIROKISHI diphenyl, hydroquinone; ZORUSHI Norian; dihydroxynaphthalene, such as dihydroxybenzene, such as methylhydroquinone, and 1,5-dihydroxynaphthalene; 2,6-dihydroxynaphthalene, is mentioned. These dihydric phenols may be used independently, respectively and may be used combining two or more sorts.

[0064] As a carbonic ester compound, dialkyl carbonate, such as diaryl carbonate and dimethyl carbonate, such as diphenyl carbonate, and diethyl carbonate, is mentioned.

[0065] And polycarbonate system resin used by this invention may be the homopolymer which used one sort of these dihydric phenols, may be a copolymer using two or more sorts, or may be mixed material. It may be thermoplastic random branching polycarbonate resin produced by making polyfunctional aromatic compounds react to the above-mentioned dihydric phenol and/or a carbonate precursor.

[0066] In order to adjust glass transition temperature and viscoelasticity of polycarbonate system resin, A part of dihydric phenol Ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,4-bis(hydroxymethyl)cyclohexane, 1,4-bis(2-hydroxyethyl)benzene, 1, 4-cyclohexane dimethanol, A polyethylene glycol, propylene glycol, hydrogenation bisphenol A, and its derivative, Denaturation polycarbonate system resin of a form replaced with polyhydric alcohol, such as an ethyleneoxide addition of bisphenol A, a propylene oxide addition of bisphenol A, glycerin, trimethylolpropane, and pentaerythritol, etc. is also used suitably. In this case, although it is also possible to replace with a part of dihydric phenols simply, and to manufacture by the method, Although a method etc. to which a dihydric phenol, aliphatic series, or aromatic screw chloro formate is made to react in a methylene chloride solvent by making pyridine into a catalyst as an example of other manufacturing methods are illustrated, of course, composition by other manufacturing methods is also possible.

[0067] Polycarbonate and polystyrene which were mentioned above as polycarbonate system resin in this invention, A styrene (meta) acrylic copolymer, polyester, polyurethane, An epoxy resin, polyolefine, polyamide, polysulfone, polish anoa reel ether, Use of a graft denaturation copolymer which carried out the graft of a block copolymer with a polyarylene sulfide etc., alkyl (meta) acrylate and acrylic acid (meta), maleic acid, the styrene system monomer, etc. is also possible.

[0068] Although a molecular weight in particular of polycarbonate system resin used in this invention is not restricted, what has the main peak molecular weight measured in GPC in the range of 1000-500000 is 2000-100000 desirable still more preferably. If a peak molecular weight is lower than 1000, an adverse effect may appear in an electrifying characteristic, and if higher than 500000, melt viscosity may become high too much and may produce a problem in fixability. It faces manufacturing polycarbonate system resin used in this invention, and can be used if needed [ such as a catalyst for promoting a branching agent for a suitable molecular weight modifier and a viscoelasticity improvement, and a reaction, ].

[0069] In this invention, molecular weight distribution of chromatogram by GPC (gel permeation chromatography) which used THF as a solvent is measured on the following conditions.

[0070] That is, a column is stabilized in a 40 \*\* heat chamber, in a column at this temperature, THF (tetrahydro franc) is passed at the rate of flow of 1 ml/m as a solvent, and about 100microl pouring of the THF sample solution is carried out, and it is measured. In the determination of molecular weight of a sample, molecular weight distribution which a sample has was computed from a relation of an opposite numerical value of an analytical

curve and a count number which were created by several sorts of monodisperse polystyrene standard samples. It is appropriate that a molecular weight by the TOSOH CORP. make or Showa Denko K.K. uses a standard polystyrene sample of about at least ten points as a standard polystyrene sample for analytical curve creation using what is a  $10^2 - 10^7$  grade, for example. RI (refractive index) detector is used for a detector. As a column, it is good to combine two or more commercial polystyrene gell columns, For example, combination of shodex GPC KF-801 by Showa Denko K.K., and 802, 803, 804 and 805, 806, 807, 800P, TSKgel G1000H by TOSOH CORP. ( $H_{XL}$ ), G2000H ( $H_{XL}$ ), Combination of G3000H ( $H_{XL}$ ), G4000H ( $H_{XL}$ ), G5000H ( $H_{XL}$ ), G6000H ( $H_{XL}$ ), G7000H ( $H_{XL}$ ), and TSKguardcolumn can be mentioned.

[0071]A sample is produced as follows.

[0072]It fully shakes, after putting a sample in THF and neglecting it for several hours, THF is mixed well (until a coalescence object of a sample is lost), and also it settles for 12 hours or more. It is made for leaving times to inside of THF to turn into 24 hours or more at this time. Then, let what passed a sample processing filter (pore size 0.45–0.5 micrometer, for example, my SHORI disk H-25-5 TOSOH CORP. make, and EKIKURO disk 25CR made in germane science Japan etc. can be used) be a sample of GPC. Sample concentration is adjusted so that a resinous principle may become in ml and 0.5–5mg /.

[0073]content of polycarbonate system resin used by this invention receives all the binding resin 100 weight section — usually — it is 0.5 to 30 weight section still more preferably 0.2 to 40 weight section preferably 0.1 to 50 weight section. If in the case of less than 0.1 weight sections the addition effect is not revealed and 50 weight sections are exceeded, it will come to produce a problem in matching with electrostatic property and fixability of a toner, or an image forming device.

[0074]As suitable toner shape for this invention, the circle equivalent number mean particle diameter D1 (micrometer) in particle diameter frequency distribution of a number standard of a toner is 2–10 micrometers, and the degrees of mean circle form of this toner are 0.920–0.995, and it is preferred that circularity standard deviation is less than 0.040. By controlling particle shape of a toner precisely in such shape, development nature and transfer nature are improvable with sufficient balance.

[0075]By diameter[ of a granule ]-izing circle equivalent number mean particle diameter D1 (micrometer) of a toner with 2–10 micrometers, a contour part of a picture, especially reproducibility in a character image or development of a line pattern will become good. However, since abundance of a toner of fine particle diameter would become high inevitably if particle toner is generally diameter[ of a granule ]-ized, it became difficult, adhesion force not only to producing image fogging but the electrostatic latent image support surface became high, and electrifying a toner uniformly had caused an increase in a transfer residual toner as a result.

[0076]However, a toner of this invention becomes what has good stability to an environmental variation of development nature or transfer nature and also endurance by making circularity standard deviation of circularity frequency distribution into less than 0.035. Since sufficient amount of toner coats can be maintained even if it makes restraining force of a toner layer regulating member stronger than usual when this invention persons form a thin layer of a toner on toner support in a developing process as the reason, The body it becomes possible to make proper a toner electrification amount on toner support is considered without giving a damage to toner support.

[0077]0.970–0.995, and by being preferably referred to as 0.980–0.995, by the former, the transfer nature of a toner which presents a difficult diameter of a granule makes it improve substantially, and the degree of mean circle form of circularity frequency distribution is boiled markedly, and developing ability over a low voltage latent image also improves it. It is effective when developing especially a fine spot latent image of a digital system.

[0078]When the degree of mean circle form is less than 0.970, transfer nature not only getting worse but development nature falls. If the degree of mean circle form exceeds 0.995, degradation of a toner surface will become remarkable and will come to produce a problem in endurance etc.

[0079]Especially a tendency like a top is actualized when a full color copying machine which makes two or more toner images develop / transfer is used. That is, in generation of a full color image, a toner image of four colors is hard to be transferred uniformly, in using an intermediate transfer body, it is further easy to produce a problem in respect of color unevenness or a color-balance, and it becomes difficult for it to be stabilized and to output a high-definition full color image.

[0080]It used as a simple method of expressing shape of particle toner as a projected area diameter of a toner in this invention, circularity, and those frequency distribution quantitatively, and in this invention, it measured using flow type particle image measuring apparatus FPIA-1000 type (made by TOA Medical Electronics Co., Ltd.), and computed using a lower type.

[0081]

[Equation 1]

円相当径 = (粒子投影面積 /  $\pi$ )<sup>1/2</sup> × 2

円形度 =  $\frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$

[0082] Here, a "particle project area" is the area of the particle toner image by which binarization was carried out, and it is defined as the length of the border line produced by connecting the edge point of this particle toner image to "the boundary length of a particle projection image."

[0083] Circularity in this invention is an index which shows a degree of unevenness of particle toner, and circularity serves as a small value, so that 1.00 is shown and the shape of surface type becomes complicated, when particle toner is a perfect globular form.

[0084]

本発明において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均粒子径  $\overline{d_i}$  と粒径標準偏差  $SDd$  は、粒度分布の分割点  $i$  での粒径 (中心) を  $d_i$ 、頻度を  $f_i$  とすると次式から算出される。

[0085]

[Equation 2]

円相当個数平均粒子径  $\overline{d_i} = \frac{\sum_{i=1}^n (f_i \times d_i)}{\sum_{i=1}^n (f_i)}$

粒径標準偏差  $SDd = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (\overline{d_i} - d_i)^2}{\sum_{i=1}^n (f_i)} \right\}^{1/2}$

[0086]

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度  $\overline{c}$  と円形度標準偏差  $SDc$  は、粒度分布の分割点  $i$  での円形度 (中心値) を  $c_i$ 、頻度を  $f_{ci}$  とすると、次式から算出される。

[0087]

[Equation 3]

平均円形度  $\overline{c} = \frac{\sum_{i=1}^m (c_i \times f_{ci})}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})}$

円形度標準偏差  $SDc = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m (\overline{c} - c_i)^2}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})} \right\}^{1/2}$

[0088] As a concrete measuring method, 10 ml of ion exchange water from which an impure solid etc. were removed beforehand is prepared into a container, into it, as a dispersing agent, a surface-active agent and after adding alkylbenzene sulfonates preferably, 0.02 g is added for a test portion, and it is made to distribute uniformly. As a means to distribute, it is considered as dispersion liquid for measurement using distributed processing using what equipped ultrasonic dispersion machine UH-50 type (made by S EMUTE) with a titanium alloy chip of 5 phi as a vibrator for 5 minutes. In that case, it cools suitably so that temperature of these dispersion liquid may not be not less than 40 \*\*.

[0089] Using said flow type particle image measuring apparatus, this dispersion-liquid concentration is readjusted to shape measuring of particle toner so that particle toner concentration at the time of measurement may be set to 3000-10,000 piece [/micro] l, and 1000 or more particle toner is measured. A projected area diameter, circularity frequency distribution, etc. of a toner are searched for after measurement using this data.

[0090] Binding resin used in a toner of this invention will not be limited, especially if it is used when manufacturing a toner. As an example of binding resin used for this invention, a mixture of a polymer polymerization nature monomer independent [ following ] or a polymerization nature monomer independent polymer or copolymerization output of two or more sorts of polymerization nature monomers is used. A styrene acrylic acid series copolymer or a styrene methacrylic acid series copolymer is specifically preferred.

[0091] As a polymerization nature monomer, for example Styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-methoxy styrene, p-phenylstyrene, p-KURORU styrene, 3,4-dichloro styrene, p-ethylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, Styrene and its derivatives, such as p-n-decylstyrene and p-n-dodecylstyrene; Ethylene, The unsaturation polyenes like ethylene unsaturation monoolefins; butadiene like propylene, butylene, and isobutylene; VCM/PVC, The vinylic halide like vinylidene chloride, vinyl bromide, and vinyl fluoridation; Vinyl acetate, The vinyl ester like vinyl propionate and BENZOE acid vinyl; Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic acid propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic acid isobutyl, n-octyl methacrylate, methacrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic acid phenyl, dimethylaminoethyl

methacrylate, alpha-methylene aliphatic-monocarboxylic-acid ester species like diethylaminoethyl methacrylate; Methyl acrylate, Ethyl acrylate, acrylic acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic acid propyl, acrylic acid n-octyl, acrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid stearyl, acrylic acid 2-KURORU ethyl, The acrylic ester like acrylic acid phenyl; Vinylmethyl ether, The vinyl ether like vinylethyl ether and vinyl isobutyl ether; Vinyl methyl ketone, Vinyl ketone; N-vinylpyrrole like vinyl hexyl ketone and methyliso propenyl ketone, N-vinylcarbazole, N-vinylindole, and the N-vinyl compound; vinylnaphthalene like N-vinyl pyrrolidone; Acrylonitrile, Acrylic acid or a methacrylic acid derivative like a methacrylonitrile and acrylamide; the above-mentioned alpha, ester of beta-unsaturated acid, and the diester of dibasic acid are mentioned.

[0092]As a cross linking agent used for resin for toners of this invention, As a cross linking agent of two organic functions, divinylbenzene, bis(4-acryloxy polyethoxyphenyl)propane, Ethylene glycol diacrylate, 1,3-butylene-glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,5-pentanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, Each diacrylate of tetraethylene-glycol-diacrylate and polyethylene-glycol #200, #400, and #600, What replaced dipropylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, polyester type diacrylate (MANDA Nippon Kayaku), and the above acrylate with methacrylate is mentioned.

[0093]as the cross linking agent of many organic functions — pentaerythritol — doria — KURIRETO and trimethylol triacrylate. Trimethylolpropane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, Oligoester acrylate and its methacrylate, a 2,2-screw (and) [ 4-meta ] Polyethoxyphenylpropane, diallyl phthalate, triaryl cyanurate, triaryl ASOSHIA nurate, triallyl isocyanurate, triallyl trimellitate, a diaryl KUROREN date, etc. are mentioned.

[0094]As a polymerization initiator usable to a toner of this invention, T-butylperoxy-2-ethylhexanoate, cumyl par pivalate, T-butyl peroxy laurate, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, Octanoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, Dicumyl peroxide, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile), 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), The 1,1-screws (tert-butyl peroxide) 3 and 3, 5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(tert-butyl peroxide)cyclohexane, 1,4-bis(t-butyl par oxycarbonyl)cyclohexane, 2,2-bis(tert-butyl peroxide)octane, n-butyl 4,4-bis(tert-butyl peroxide)BARIRETO, 2,2-bis(tert-butyl peroxide)butane, 1,3-bis(t-butyl par \*\*\*\*\*-\*\*\*\* propyl)benzene, 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (benzoylperoxy) hexane, Di-t-butyl JIPA oxy isophthalate, 2,2-bis(4,4-di-t-butylperoxycyclohexyl)propane, Di-tert-butyl peroxide alpha-methyl succinate, di-t-butyl par oxydi MECHIRUGURUTARETO, Di-tert-butyl peroxide hexahydro terephthalate, di-tert-butyl peroxide azelate, 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, A diethylene glycol screw (tert-butyl peroxide carbonate), a di-tert-butyl peroxide trimethyl horse mackerel peat, tris(tert-butyl peroxide) triazine, vinyltris (tert-butyl peroxide) Silang, etc. are mentioned.

[0095]These polymerization initiators may be used alone, and may be used together and used. The amount used is more preferably used by concentration of 0.2 to 10 weight section 0.05 to 15 weight section to monomer 100 weight section.

[0096]As for the glass transition point Tg of a toner, 40 \*\* - 75 \*\* are preferred from a viewpoint of fixability and preservability, and 50 more \*\* - 70 \*\* are more preferred.

[0097]For measurement of the glass transition point Tg of a toner concerning this invention, it measures with an inner heat type input compensation type differential scanning calorimeter of high degree of accuracy like DSC-7 by for example, PerkinElmer, Inc. A measuring method is performed according to ASTM D3418-82. In this invention, after carrying out temperature up of the sample once and taking a last history, it quenches and a DSC curve measured when carrying out temperature up again in 10 \*\* in temperature speed / min, and the range with a temperature of 0-200 \*\* is used.

[0098]On the other hand, a monomer amount which remains in a toner is 500 ppm or less, and a toner of this invention is 150 ppm or less preferably, and is 50 ppm or less still more preferably. If a monomer amount which remains in a toner exceeds 500 ppm, a problem will be produced in electrostatic property and blocking resistance of a toner.

[0099]Although a residual monomer is an unreacted monomer at the time of manufacturing a toner by manufacture and a direct polymerization method of binding resin which are mentioned later in this invention, benzaldehyde, benzoic acid, etc. which are produced from a by-product of low molecular weight derived from an unreacted monomer, for example, oxidative degradation of styrene, are contained.

[0100]As a method of reducing a residual monomer in a toner, It is possible to apply a publicly known method, for example, when manufacturing a toner by manufacture and a direct polymerization method of binding resin, a residual monomer can be removed by controlling a residual monomer by controlling an addition method of an initiator, and reaction temperature, or distilling after a polymerization. When manufacturing a toner with pulverizing method, and decompressing and removing when carrying out heat kneading of the raw material by a kneader etc., or manufacturing a toner by the polymerizing method, use of spray dry etc. can remove a residual monomer comparatively efficiently. In manufacturing a toner especially with a suspension polymerization method, it is possible to remove, also when carrying out stoving of the particle toner, and it processes using a cone type

mixer (dryer), stirring by scale loss pressing down. In this case, by generally adjusting stirring conditions and processing time of what stops at desiccation of moisture in a toner, it is possible to perform simultaneously not only removal of a residual monomer but conglomeration processing of particle toner, and shape of a toner can be made desirable.

[0101] In order for the amount of residual monomers in a toner to be 500 ppm or less and to consider it as desired toner shape, it is attained by carrying out heating agitation treatment from not less than 35 °C under decompression below 13.3kPa (100Torr) for 4 hours or more in a temperature requirement below glass transition temperature ( $T_g$ ) of a binding resin ingredient. Although removal of a residual monomer was difficult or had produced condensation and coalescence of particle toner under such a processing condition, the conventional toner, removal from an inside of a toner of a residual monomer becomes easy by [like the after-mentioned] it being alike and specifying, and a toner of this invention a dispersion state and the thermal characteristic of a wax component. Since influence by coarse-grain-izing and a wax component of a toner can be made into the minimum also to conglomeration processing of particle toner like the above, it will become very effective.

[0102] In this invention, a method that a method of using thermogravimetric measurement (TG) measured as an amount of weight loss at the time of heating with °C thermobalance etc., a method of using °C gas chromatography (GC), etc. are publicly known is applicable to a determination method of a residual monomer in a toner. A method of using GC also in these is an especially effective method.

[0103] In this invention, when it quantifies a residual monomer in a toner by TG, it asks from a part for loss on heating observed when a sample is heated to 200 °C. An example is described below.

[0104] A <measuring condition of TG> device : TGA-7, PE7700 (made by PerkinElmer, Inc.)

heating-rate: — 10 °C / min measurement environment: — the bottom of N<sub>2</sub> atmosphere [0105] An example in a case of quantifying a residual monomer in a toner using GC is described below.

[0106] A <measuring condition of GC> device : GC-14A (made by Shimadzu Corp.)

Column: Fused silica capillary column (a product made by J&WSCIENTIFIC; size [ — 0.25 micrometer ] — 30 m x 0.249 mm, the liquid phase — DBWAX, thickness)

[0107] Sample: Make 2.55 mg of DMF into an internal standard, add 100 ml of acetone, and build a solvent containing an internal standard article. Next, let 400 mg of developers be 10-ml solutions with the above-mentioned solvent. It is neglected for 1 hour, after applying to a ultrasonic-vibration machine for 30 minutes. Next, it filters with a 0.5-micrometer filter. The amount of placing samples is set to 4microl.

[0108]

Detector : FID (split ratio — 1:20)

carrier gas: — N<sub>2</sub> gas oven temperature: — 70 °C → 220 °C (it is temperature up in 70 °C after 2-minute standby and at 5 °C the rate for /)

Inlet temperature : 200 °C detector temperature : 200 °C [0109] Creation of an analytical curve: Carry out gas chromatography measurement similarly about a correlation sample which added the target monomer to a sample solution, and same DMF and an acetone solution, and ask for the weight ratio/surface ratio of monomer internal standard article DMF.

[0110] the following compounds may be made to contain as a wax at a rate fewer than content of this binding resin ingredient in binding resin of this invention in the range which does not have an adverse effect on an effect of this invention other than the above-mentioned binding resin ingredient

[0111] For example, silicone resin, polyester, polyurethane, polyamide, They are aliphatic series like an epoxy resin, a polyvinyl butyral, rosin, denaturation rosin, terpene resin, phenol resin, low molecular weight polyethylene, or low molecular weight polypropylene or alicycle fellows hydrocarbon resin, aromatic system petroleum resin, a chlorinated paraffin, paraffin wax, etc. Waxes used preferably especially are low molecular weight polypropylene and this by-product, low-molecular-weight polyester and an ester system wax, and a derivative of aliphatic series. From these waxes, a wax which classified a wax with a molecular weight is also preferably used for this invention by various methods. Oxidation, and block copolymerization and graft denaturation may be performed after judgment.

[0112] In fault plane observation of a toner which used a transmission electron microscope (TEM), this wax component is in binding resin and a state which is not dissolved, and a wax component concerning this invention is substantially spherical, and/or is distributed by island shape with a fuseau form.

[0113] In this invention, a dispersion state of a wax component like the above is defined as follows. That is, to the circle equivalent weight mean diameter  $D_4$  (micrometer) which means average value of particle diameter frequency distribution of a weight reference of a toner measured with the above-mentioned flow type particle image measuring apparatus, it is more than  $D_4 \times 0.9$  and 20 fault planes of a toner which has a major axis not more than  $D_4 \times 1.1$  are selected. And the largest major axis  $r$  in phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of a toner which is the major axis  $R$  and the major axis  $R$  of a fault plane of each toner is measured, and an arithmetic mean of  $r/R$  is calculated. When an arithmetic mean of  $r/R$  is in a dispersion state with which arithmetic mean  $\leq 0.95$  of  $0.05 \leq r/R$  is filled, a wax component considers it as



spherical and/or a thing which has a dispersion state of island shape with a fuseau form substantially in the state where it does not dissolve with binding resin.

[0114]A wax component can be prevented for degradation of a toner, contamination to an image forming device, etc. by [ like the above ] making it distribute and making it intension-ize in a toner. When especially average value of  $r/R$  is in a dispersion state with which  $0.25 \leq r/R \leq 0.90$  is filled, since it becomes possible to be able to form a toner image where good electrostatic property was maintained and which was excellent in dot reappearance over a long period of time, it is desirable. In order that a wax component may act efficiently at the time of this heating, let low temperature fixability and offset-proof nature be satisfactory things.

[0115]As the concrete method of observing a fault plane of a toner in this invention, After distributing particle toner enough in an epoxy resin of room-temperature-setting nature, a hardened material which might make it harden for two days in atmosphere with a temperature of 40 \*\* 43 oxidation TENIUMU, After dyeing by using 43 osmium <8> oxide together as occasion demands, a sample of a thin film integrated circuit is started using a microtome provided with a diamond gear tooth, and a fault gestalt of a toner is observed using a transmission electron microscope (TEM). In this invention, in order to attach contrast between materials using a difference of some degree of crystallinity between low softening point material to be used and resin which constitutes a coat, it is preferred to use a 43 oxidation TENIUMU staining technique. As for particle toner obtained in the after-mentioned example, it was observed that low softening point material is intension-ized by coat resin.

[0116]In a DSC curve by which a wax component concerning this invention is measured with a differential scanning calorimeter, It is preferred that onset temperature of the starting point of an endothermic peak which shows a maximum endothermic peak to a 50-100 \*\* field at the time of temperature up, and contains this maximum endothermic peak is not less than 40 \*\*, and it is especially preferred that a temperature gradient of peak temperature of this maximum endothermic peak and this onset temperature is a range which is 7-50 \*\*.

[0117]In a DSC curve at the time of temperature up, dispersibility of other additive agents can be made good by using a wax component fused in the above-mentioned temperature range, and the wax component itself is easily controllable to a dispersion state like the above-mentioned.

[0118]By this, from the first, a release effect by this wax component is revealed effectively, and sufficient fixing area is secured, and the good fixability of a toner. since an adverse effect to development nature, blocking resistance, and an image forming device by a wax component known from the former is eliminated, these characteristics are markedly alike and improve. Since specific surface area of a toner decreases as especially particle shape conglobates, it will become very effective to control a dispersion state of a wax component.

[0119]Since an exchange of heat of a wax is measured by DSC measurement in this invention and the action is observed, it is preferred to measure from a measurement principle with an inner heat type input compensation type differential scanning calorimeter of high degree of accuracy. For example, DSC-7 by PerkinElmer, Inc. can be used.

[0120]A measuring method is performed according to "ASTMD3418-82." When measuring only a wax component, a DSC curve measured when carrying out temperature up by 10 \*\* in 1-time temperature-up-temperature speed after making the temperature lower and taking a last history / min is used for a DSC curve used for this invention. When measured in the state where it is contained in a toner, a last history is not taken but a DSC curve measured as it is is used.

[0121]As suitable colorant for a toner of this invention, carbon black, graphite, a titanium white, and all other paints and/or colors can be used. For example, in using a toner of this invention as magnetic color toner, As a color. C. I. Dailekh tread 1, the C.I. Dailekh tread 4, the C.I. acid red 1, the C.I. basic red 1, the C.I. Mordan tread 30, the C.I. direct blue 1, the C.I. direct blue 2, the C.I. acid blue 9, C. There are the I. acid blue 15, the C.I. basic blue 3, the C.I. basic blue 5, the C.I. mordant blue 7, the C.I. direct green 6, the C.I. basic green 4, and C.I. basic green 6 grade. As paints, the chrome yellow, cadmium yellow, mineral fast yellow, Navel orange yellow, Naphthol Yellow S, Hansa yellow G, the permanent yellow NCG, The Tartrazine rake, the shakkou chrome yellow, a molybdenum orange, the permanent orange G TR, A pyrazolone orange, the benzidine orange G, cadmium red, Permanent Red 4R, Watchung Red calcium salt, an eosine rake, the brilliant carmine 3B, Manganese purple, the fast violet B, Violet Lake, Prussian blue, cobalt blue, an alkali blue rake, a Victoria blue rake, There are copper phthalocyanine blue, Fast Sky Blue, indanthrene blue BC, chrome green, chrome oxide, the pigment green B, a malachite green rake, the final yellow green G, etc.

[0122]The following is mentioned when using a toner of this invention as a toner for two-ingredient full color. As a color pigment for magentas, C. The I. pigment red 1,2,3, 4,5,6, 7,8,9, 10,11,12, 13,14,15, 16,17,18, 19,21,22, 23,30,31, 32,37,38, 39,40,41, 48,49,50, 51,52,53, and 54,55,57, 58,60,63, 64,68,81, 83,87,88, 89,90,112, 114,122,123, 163, 202,206,207,209, the C.I. pigment violet 19, the C.I. bat red 1,2,10, 13,15,23, and 29, The 35th grade is mentioned.

[0123]Although these paints may be used alone, it used together with a color and paints and was made more desirable [ for the color definition to improve ] from a point of image quality of a full color image. As this color for magentas, C. I. solven treads 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, and 84,100,109,121, the C.I. De Dis pass



red 9, the C.I. solvent violet 8, 13, 14, 21, and 27, C. The oil color of I. De Dis pass violet 1 grade, C. The I. basic red 1,2,9, 12,13,14, 15,17,18, 22,23,24, 27,29,32, 34,35,36, 37,38,39, and 40, the C.I. basic violet 1,3,7, 10,14,15, 21,25,26, and 27, A basic stain of the 28th grade is mentioned.

[0124]As other color pigments, they are the C.I. pigment blues 2, 3, 15, 16, and 17, the C.I. bat blue 6, the C.I. acid blue 45, or a copper phthalocyanine pigment as a color pigment for cyanogen.

[0125]As a color pigment for yellow, the C.I. pigment yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, and 83, the C.I. bat yellow 1 and 3, and 20 grades are mentioned.

[0126]0.5–20 weight-section use of these is usually preferably carried out 0.1 to 60 weight section to binding resin 100 weight section.

[0127]In order to produce a toner concerning this invention, a publicly known method is used, but. For example, a zirconium complex or zirconium salt, and binding resin, a wax, Paints and a color as colorant or a magnetic body, other additive agents, etc. A Henschel mixer, After mixing enough with mixers, such as a ball mill, a heating roller, a kneader, Metallic compounds, paints, a color, and a magnetic body are made to be able to distribute or dissolve in inside in which carried out melt kneading using a heat kneading machine like an extruder, and resin was made to dissolve mutually, and a developer which performs grinding and a classification and starts this invention can be obtained after cooling solidification. It is preferred to use a hyperfractionation classifier on productive efficiency in a classification process.

[0128]A zirconium complex or zirconium salt, and a polymerization nature monomer, Mixture dispersion of paints and a color as a cross linking agent, a polymerization initiator, a wax, and colorant or a magnetic body, the other additive agents, etc. is carried out, by carrying out suspension polymerization under existence of a surface-active agent etc. and in a drainage system, a polymerization nature coloring resin particle can be compounded and solid liquid separation and a developer which performs a classification after desiccation and starts this invention can be obtained.

[0129]In a toner of this invention, it is preferred to carry out externally adding of the silica impalpable powder to particle toner because of electrifying stability, development nature, mobility, and durability enhancement. Specific surface area by nitrogen absorption which measured silica impalpable powder used suitably for this invention with a BET adsorption method is a thing within the limits more than  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  (especially  $30\text{--}400 \text{ m}^2/\text{g}$ ). receiving particle toner 100 weight section as the amount used — silica pulverized coal — it is good to carry out 0.1–5 weight-section use preferably 0.01 to 8 weight section.

[0130]This silica impalpable powder is the purpose of hydrophobing and electrostatic property control if needed, It is preferred to process by silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various modified silicone oil, a silane coupling agent, silane coupling agent that has a functional group, and a processing agent like other organic silicon compounds. These processing agents may be mixed and used.

[0131]In order to raise development nature and endurance of a toner, it is also preferred to add the following inorganic powder. Magnesium, zinc, aluminum, cerium, cobalt, iron, a zirconium, Chromium, manganese, strontium, tin, an oxide of metal like antimony; Titanic acid calcium, Titanic acid magnesium, a composite metal oxide like strontium titanate; Calcium carbonate, A silicon compound like magnesium carbonate, the phosphoric acid compound; silicon carbide like the argillite; apatite like the metal salt; kaolin like aluminum carbonate, and silicon nitride; the end of carbon powder like carbon black or graphite is mentioned. Especially, pulverized coal of a zinc oxide, an aluminum oxide, cobalt oxide, manganese dioxide, strontium titanate, and titanac acid magnesium is preferred.

[0132]The following lubricant powder may be added to a toner. Fatty-acid-metal-salt; fatty acid like the fluorine compound; zinc stearate like Teflon and fluoro-resin; fluoridation carbon like polyvinylidene fluoride, fatty acid derivatives like fatty acid ester; a molybdenum sulfide is mentioned.

[0133]A toner of this invention can be used together with a career, and can be used as a two component developer. As a career in a case of using for a two-ingredient developing method, it is usable in what is known conventionally. Specifically, a particle with a mean particle diameter of 20–300 micrometers formed with iron which is not oxidized [ scaling or ], nickel, cobalt, manganese, chromium, metal like rare earth and those alloys, or an oxide is used as a carrier particle.

[0134]As for the surface of a carrier particle, what is adhered or covered in a substance like styrene resin, acrylic resin, silicone series resin, fluoro-resin, and polyester resin is preferred.

[0135]A toner of this invention makes a magnetic material contain in particle toner, and can be used also as magnetic toner. In this case, the magnetic material can also serve as a role of colorant. As a magnetic material used for magnetic toner, magnetite, hematite, Iron oxide like a ferrite; Iron, cobalt, metal like nickel or these metal, and aluminum, An alloy and its mixture with metal like cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, bismuth, cadmium, calcium, manganese, selenium, titanium, tungsten, and vanadium are mentioned. These may perform surface treatments, such as hydrophobing processing, suitably.

[0136]These magnetic materials has [ an about 0.1–0.5-micrometer thing ] preferably preferred mean particle diameter 2 micrometers or less. As a quantity made to contain in a toner, 40 to 150 weight section is especially

preferably good to binding resin 100 weight section 20 to 200 weight section to binding resin 100 weight section. [0137]

[Example] Hereafter, although the example of manufacture and an example explain this invention concretely, this does not limit this invention at all. All number of copies in the following combination is weight sections.

[0138]  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution was added, number of rotations was adjusted to 9000 rpm, and 63 \*\* was made to warm in the 4 mouth flask for 2 l. provided with the example of manufacture (1) high-speed agitating device TK-homomixer.  $\text{CaCl}_2$  solution was added gradually here and the drainage system carrier fluid object containing a minute difficulty water solubility dispersing agent was prepared.

[0139] On the other hand, - Styrene monomer 75 copy and ethylhexyl acrylate monomer 25-copy and divinylbenzene monomer 0.3 copy and, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane Polycarbonate (main peak molecular weight 10000). copies [ eight ] 5 copies of six copies of - cyanogen colorant (C. I. pigment blue 15) and oxidation polyethylene resin (molecular weight 3200, acid value 8 mgKOH/g) , and compound (15) After distributing the two-copy above-mentioned material for 3 hours using a ball mill, contents were isolated from the ball mill. It corned having thrown into said drainage system carrier fluid inside of the body the polymerization nature monomer composition which added ten copies of 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) which is ten copies of release agents (ester wax), and a polymerization initiator to 121.3 copies of these contents, and maintaining the number of rotations of 9000 rpm. Then, after making it react at 65 \*\* for 3 hours, agitating by a paddle impeller, it was made to polymerize at 80 \*\* for 10 hours, and the polymerization was ended. Suspension was cooled after ending reaction, it dissolves [ add chloride and ] a difficulty water solubility dispersing agent and dried [ filtered, rinsed and ], and blue particles (1) were obtained.

[0140] As for 6.0 micrometers and the degree of mean circle form, 0.029 and the less than 0.950 circularity particle toner of 0.992 and circularity standard deviation were [ circle equivalent number mean particle diameter D1 of this blue particle (1) ] several 10 percent. It was 44 ppm when the amount of volatilization in these toners for which it asked by the gas chromatography was analyzed.

[0141] When section observation by TEM of a coloring particle (1) was performed, phase separation structure was seen in resin of a toner, and the wax component was distributing spherically in particle toner.

[0142] When DSC analysis of the coloring particle (1) was conducted, it had a heat characteristic whose onset temperature is 45 \*\* and whose maximum endothermic peak is 65 \*\*.

[0143] Dry blending of 1.5 copies of hydrophobic silica pulverized coal (BET:270m<sup>2</sup>/g) processed by hexamethyldisilazane as a flow improver was carried out with the Henschel mixer to 100 copies of above-mentioned coloring particles (1), and it was considered as the cyanogen toner (1) of this invention.

[0144] Furthermore these seven copies of cyanogen toners (1) and 93 copies of resin coat magnetism ferrite carriers (mean particle diameter: 45 micrometers) were mixed, and the binary system blue developer for magnetic brushes (1) was prepared.

[0145] and also it changes only the portion which shows the formula in the example of manufacture (2) - the example of (9) manufactures (1) in Table 1 — the example of manufacture (1) — it is the same method and coloring particle (2) - (9) toner (2) - (9) and binary system developer (2) - (9) was prepared. The quantity of the zirconium complex in each formula and zirconium complex salt and the quantity of colorant apply to the example of manufacture (1).

[0146] In the example of example of comparison manufacture (1) manufacture (1), Made into 15 copies the compound in which p-tertiary butylphenol and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane carried out the ester bond of the 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane polycarbonate via carbonic acid, and also it is made to be the same as that of the example of manufacture (1). The cyanogen toner for the coloring particle (1) comparison for comparison (1) and the developer for comparison (1) were prepared. As for 6.0 micrometers and the degree of mean circle form, 0.037 and the less than 0.950 circularity particle toner of 0.975 and circularity standard deviation were [ circle equivalent number mean particle diameter D1 of this blue particle for comparison (1) ] several 12 percent. It was 300 ppm when the amount of volatilization in these toners for which it asked by the gas chromatography was analyzed.

[0147] The circle equivalent number mean particle diameter D1 (micrometer) of these profitable \*\*\*\* particles, the degree of mean circle form, and circularity standard deviation are summarized into Table 1. It doubles also about the analysis result of the amount of volatilization in these toners for which it asked by the gas chromatography, and collects into Table 1. The sign of polycarbonate in front is the polycarbonate shown below.

[0148] (1): 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane polycarbonate (main peak molecular weight 10000)

(2): 1-phenyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethanepolycarbonate (main peak molecular weight 4500)

(3): 2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane polycarbonate (main peak molecular weight 4000)

(4): The compound in which p-tertiary butylphenol and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane carried out the ester bond via carbonic acid (main peak molecular weight 600)

[0149]

[Table 1]

		トナー処方				円相当径-円形度スキッチャグラム				揮発分	トナー粒子の断面観察
		Zr結体およびZr結相	ポリカーボネートの	ポリカーボネートの	着色剤	円相当径平均径D1	平均円形度	円形度標準偏差	0.950未満		
製造例 (1)	着色粒子 (1)	(15)	(1)	10000	C.I.ピグメントブルー15	6.0 μm	0.992	0.029	10個数%	44ppm	球状
製造例 (2)	着色粒子 (2)	(16)	(2)	4500	カーボンブラック (BET比表面積 80m <sup>2</sup> /g)	5.9 μm	0.980	0.025	10個数%	39ppm	球状
製造例 (3)	着色粒子 (3)	(16)	(2)	4500	C.I.ピグメントレッド37	5.9 μm	0.995	0.022	10個数%	40ppm	球状
製造例 (4)	着色粒子 (4)	(19)	(1)	10000	C.I.ピグメントイエロー3	6.0 μm	0.990	0.028	12個数%	45ppm	球状
製造例 (5)	着色粒子 (6)	(28)	(2)	4500	C.I.ピグメントレッド37	5.0 μm	0.987	0.030	10個数%	39ppm	球状
製造例 (6)	着色粒子 (6)	(31)	(2)	4500	C.I.ピグメントブルー17	5.5 μm	0.990	0.022	10個数%	39ppm	球状
製造例 (7)	着色粒子 (7)	(40)	(1)	10000	C.I.ピグメントブルー17	5.5 μm	0.975	0.025	8個数%	45ppm	球状
製造例 (8)	着色粒子 (8)	(45)	(3)	4000	C.I.ピグメントレッド10	5.8 μm	0.975	0.027	8個数%	50ppm	紡錘型の島状
製造例 (7)	着色粒子 (9)	(49)	(3)	4000	C.I.ピグメントレッド10	6.9 μm	0.980	0.025	8個数%	55ppm	紡錘型の島状
比較製造例 (1)	比較着色粒子 (1)	(15)	(4)	600	C.I.ピグメントブルー15	6.0 μm	0.975	0.037	12個数%	300ppm	紡錘型の島状

[0150]  
Example of manufacture (10), and styrene 2-ethylhexyl acrylate copolymerization resin 100 copies (glass transition temperature of 65 \*\*)  
\*\*C. I. pigment red 112 Five copy and polycarbonate (1) 5 copies of ten copy and oxidation polyethylene resin (molecular weight 1800, acid value 15 mgKOH/g) and compound (15) 2.5 copies were mixed and melt kneading was carried out by the 2 axis extruder. Coarse grinding was carried out with the hammermill after cooling this kneaded material, and it pulverized with the jet mill. It classified, after spraying into the hot wind and conglomerating by heat-treating, and magenta particles (10) were obtained. As for 6.0 micrometers and the degree of mean circle form, 0.036 and the less than 0.950 circularity particle toner of 0.950 and circularity standard deviation were [ circle equivalent number mean particle diameter D1 of this magenta particle (10) ] several 14 percent. It was 30 ppm when the amount of volatilization in these toners for which it asked by the gas chromatography was analyzed.

[0151]Dry blending of 1.5 copies of hydrophobic silica pulverized coal (BET:300m<sup>2</sup>/g) processed by hexamethyldisilazane as a flow improver was carried out with the Henschel mixer to 100 copies of this magenta particle (10), and magenta toner (10) was obtained.

[0152]Furthermore 93 copies of resin coat magnetism ferrite carriers (mean particle diameter: 45 micrometers) were mixed with this seven copies of magenta toner (10), and the binary system magenta developer for magnetic brushes (10) was prepared.

[0153]and also it changes only the portion which shows the formula in the example of manufacture (11) – the example of (13) manufactures (10) in Table 2 — the example of manufacture (10) — it is the same method and toner (11) – (13) and binary system developer (11) – (13) was prepared. The circle equivalent number mean

particle diameter D1 (micrometer) of these profitable \*\*\*\* particles, the degree of mean circle form, and circularity standard deviation are summarized into Table 2. It doubles also about the analysis result of the amount of volatilization in these toners for which it asked by the gas chromatography, and collects into Table 2. [0154]In the example of example of comparison manufacture (2) manufacture (10), sprayed into the hot wind, and the process to heat-treat was skipped, and also the coloring particle for comparison (2), the magenta toner for comparison (2), and the developer for comparison (2) were prepared like the example of manufacture (10). As for 6.0 micrometers and the degree of mean circle form, 0.036 and the less than 0.950 circularity particle toner of 0.915 and circularity standard deviation were [ circle equivalent number mean particle diameter D1 of this blue particle for comparison (2) ] several 14 percent. It was 31 ppm when the amount of volatilization in these toners for which it asked by the gas chromatography was analyzed.

[0155]When section observation by TEM of this magenta particle (10) was performed, phase separation structure was seen in resin of a toner, and the wax component was distributing to fuseau type island shape in particle toner.

[0156]When DSC analysis of this magenta particle (10) was conducted, it had a heat characteristic whose onset temperature is 45 \*\* and whose maximum endothermic peak is 63 \*\*.

[0157]and also it changes the portion which shows the formula in the example of comparison manufacture (3) – the example of (5) manufactures (10) in Table 2 and controls grinding conditions suitably — the example of manufacture (10) — it is the same method and comparison coloring particle (3) – (5) toner (3) – (5) and binary system developer for comparison (3) – (5) was prepared. The quantity of the zirconium complex in each formula and zirconium complex salt and the quantity of colorant apply to the example of manufacture (10).

[0158]The circle equivalent number mean particle diameter D1 (micrometer) of the particles obtained by – (13) and example of comparison manufacture (2) – (5), the degree of mean circle form, and circularity standard deviation are summarized into Table 2. [ of example (10) ] It doubles also about the analysis result of the amount of volatilization in these toners for which it asked by the gas chromatography, and collects into Table 2.

[0159]

[Table 2]

		トナー処方				円相当径-円形度スキヤットグラム				揮発分	トナー粒子の断面観察
		Zr微体およびZr樹脂	ポリカーボネート	ポリカーボネートの分子重	着色剤	円相当径平均径D1	平均円形度	円形度標準偏差	0.950未満		
製造例 (10)	着色粒子 (10)	(16)	(1)	10000	CLビグメントレッド112	6.0 μm	0.985	0.028	10 個数%	30ppm	紡錘型の島状
製造例 (11)	着色粒子 (11)	(16)	(1)	10000	CLビグメントブルー-10	5.9 μm	0.980	0.030	13 個数%	30ppm	紡錘型の島状
製造例 (12)	着色粒子 (12)	(16)	(3)	4000	カーボンブラック (BET比表面積80m <sup>2</sup> /g)	5.9 μm	0.985	0.032	10 個数%	35ppm	紡錘型の島状
製造例 (13)	着色粒子 (13)	(16)	(2)	4500	CLビグメントイエロー-2	6.0 μm	0.970	0.030	12 個数%	29ppm	紡錘型の島状
比較製造例 (2)	比較着色粒子 (2)	(16)	(1)	10000	CLビグメントレッド112	6.0 μm	0.915	0.036	14 個数%	50ppm	微分散
比較製造例 (3)	比較着色粒子 (3)	(16)	(4)	600	CLビグメントブルー-10	5.3 μm	0.910	0.045	20 個数%	350ppm	微分散
比較製造例 (4)	比較着色粒子 (4)	(16)	(3)	4000	カーボンブラック (BET比表面積80m <sup>2</sup> /g)	1.9 μm	0.915	0.039	25 個数%	61ppm	微分散
比較製造例 (5)	比較着色粒子 (5)	(16)	(4)	600	CLビグメントイエロー-2	12.0 μm	0.918	0.050	30 個数%	340ppm	微分散

[0160]The image forming device used for one to Examples 1-13 and comparative example 2 this example is explained below.

[0161]Drawing 1 is a color image forming device (a copying machine or a laser beam printer) using an electrophotography process.

[0162]1 is an electro photography photo conductor (it is described as a photoconductive drum below) of the shape of a drum as 1st picture support, and is rotated with predetermined peripheral velocity (process speed) in the direction of an arrow.

[0163]The photoconductive drum 1 is a rotation process, and charging processing of it is uniformly carried out to predetermined polarity and potential with the primary charging machine 2, and, subsequently it receives the exposure 3 by the unillustrated image exposure means 3. Thus, the electrostatic latent image corresponding to the 1st color component image (for example, yellow color component image) of the target color picture is formed.

[0164]Subsequently, the electrostatic latent image is developed with the 1st development counter (yellow color development counter 41) by the yellow ingredient image which is the 1st color. Since the 2nd - the 4th development counter 42, i.e., a magenta development counter, the cyan color development counter 43, and the Black color development counter 44 do not operate at this time and it is not acting on the photoconductive drum 1, the yellow ingredient picture of the 1st color of the above does not receive the above 2nd - the influence by the 4th development counter.

[0165]The intermediate transfer belt 40 is rotated with the peripheral velocity same in the direction of an arrow as the photoconductive drum 1.

[0166]The yellow ingredient image of the 1st color of the above formed on the photoconductive drum 1 in the process in which the nip part of the photoconductive drum 1 and the intermediate transfer belt 40 is passed. By

the electric field formed of the primary transferring bias impressed to the intermediate transfer belt 40 from the bias power supply 49 via the primary transfer roller 62, it is transferred one by one by the peripheral face of the intermediate transfer belt 40 (primarily transferring).

[0167]The surface of the photoconductive drum 1 which finished transfer of the yellow toner picture of the 1st color corresponding to the intermediate transfer belt 40 is cleaned by the 1st cleaning device 53.

[0168]Hereafter, in a similar manner, the magenta toner picture of the 2nd color, the cyanogen toner image of the 3rd color, and the black toner picture of the 4th color pile up, and are transferred on the intermediate transfer belt 40, one by one, and the synthetic color toner image corresponding to the target color picture is formed.

[0169]63 is a secondary transfer roller, and it corresponds to the secondary transfer counter rollers 64, and a bearing is carried out in parallel, and it is allocated in the state where it can estrange in the undersurface part of the intermediate transfer belt 40.

[0170]The primary transferring bias for transferring a toner image from the photoconductive drum 1 to the intermediate transfer belt 40 is impressed from the bias power supply 49 with reverse polarity with a toner. The range of the impressed electromotive force is +100V→2kV.

[0171]In the 1st – the primarily transferring process of the toner image of the 3rd color from the photoconductive drum 1 to the intermediate transfer belt 40, the secondary transfer roller 63 and the transfer residual toner charge members 52 can also be estranged from the intermediate transfer belt 40.

[0172]The full color image transferred on the intermediate transfer belt 40, The secondary transfer roller 63 is contacted by the intermediate transfer belt 40, and the contact part of the intermediate transfer belt 40 and the secondary transfer roller 63 is fed with the transfer material P which is the 2nd picture support to predetermined timing from the feed roller 51, It is secondarily transferred by the transfer material P by impressing secondary transfer bias to the secondary transfer roller 63 from the bias power supply 48. Heat fixing of the transfer material P with which the toner image was transferred is introduced and carried out to the fixing assembly 55.

[0173]By the transfer residual toner charge members' 52 being contacted by the intermediate transfer belt 40 after image transfer ending to the transfer material P, and impressing the bias of reverse polarity in the photoconductive drum 1, The electric charge of the photoconductive drum 1 and reverse polarity is given to the toner (transfer residual toner) which remains on the intermediate transfer belt 40 without being transferred by the transfer material P.

[0174]When said transfer residual toner is electrostatically transferred by the photoconductive drum 1 [ a contact part and near / its / the photoconductive drum 1 ], the intermediate transfer belt 40 is cleaned.

[0175]At the print-out speed for four sheet (A4 longitudinal size)/under the temperature of 25 \*\*, 55% of relative humidity environment, and the temperature of 32 \*\*, and 75% of relative humidity environment. It is the intermittent mode (.) in monochrome, supplying a developer to a development counter one by one. That is, whenever it printed one sheet, it stopped for 5 seconds, and the print-out picture acquired by doing a print-out examination in the mode in which degradation of a toner is promoted, about – (13) and example of comparison manufacture (1) – (2) was evaluated about the below-mentioned item. [ of developer (1) ]

[0176]The above evaluation result is summarized in Table 3. Matching with an image forming device is summarized into Table 4.

[0177]

[Table 3]

プリントアウト画像評価

		25℃, 相対湿度 55 %			32℃, 相対湿度 75 %		
		現像特性			現像特性		
		画像濃度	画像ムラ	画像がけ	画像濃度	画像ムラ	画像がけ
実施例 1	現像剤 (1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	現像剤 (2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 3	現像剤 (3)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	現像剤 (4)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	現像剤 (5)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 6	現像剤 (6)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 7	現像剤 (7)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 8	現像剤 (8)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 9	現像剤 (9)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 10	現像剤 (10)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 11	現像剤 (11)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 12	現像剤 (12)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 13	現像剤 (13)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	比較現像剤 (1)	△	△	△	△	×	△
比較例 2	比較現像剤 (2)	△	△	×	×	×	×

[0178]

[Table 4]

画像形成装置とのマッチング評価

		プロセスとのマッチング			
		中間転写体	一次帯電器 汚染	ドラム融着	トナー飛散
実施例 1	現像剤 (1)	◎	◎	◎	◎
実施例 2	現像剤 (2)	◎	◎	◎	◎
実施例 3	現像剤 (3)	◎	◎	◎	◎
実施例 4	現像剤 (4)	◎	◎	◎	◎
実施例 5	現像剤 (5)	◎	◎	◎	◎
実施例 6	現像剤 (6)	◎	◎	◎	◎
実施例 7	現像剤 (7)	◎	◎	◎	◎
実施例 8	現像剤 (8)	◎	◎	◎	◎
実施例 9	現像剤 (9)	◎	◎	◎	◎
実施例 10	現像剤 (10)	◎	◎	◎	◎
実施例 11	現像剤 (11)	◎	◎	◎	◎
実施例 12	現像剤 (12)	◎	◎	◎	◎
実施例 13	現像剤 (13)	◎	◎	◎	◎
比較例 1	比較現像剤 (1)	△	×	×	△
比較例 2	比較現像剤 (2)	△	×	×	△



[0179]In Examples 1–13, although matching with an image forming device was good, This is considered to be the result of two points acting synergistically that toner shape is what is depended on that it is that electrification grant tended to be carried out in a globular form by friction of, and the developer containing an organic zirconium compound and polycarbonate not polluting an image forming device. Although these examples toner showed the good picture characteristic under ordinary temperature normal relative humidity and a high-humidity/temperature environment, it is thought that this is based on the combination of an organic zirconium compound and polycarbonate.

[0180]The reuse mechanism was attached, converted, reset and used for commercial laser beam printer LBP-EX (made by Canon, Inc.) in example 14 this example. Namely, after scraping the non-transfer toner on the photo conductor drum 70 in drawing 2 by the elastic blade 72 of the cleaner 71 which is in contact with this photo conductor drum, . Send to the inside of a cleaner with a cleaner roller, and also pass the cleaner screw 73. It returns to the development counter 76 via the hopper 75 with the pipe 74 for supply which provided the conveying screw, Attach the system using collected toner again and the platen (12 mm in diameter, contact pressure 50 g/cm) which distributed the conductive carbon covered with Nylon is used as the primary charging roller 77, Dark space potential  $V_D = -700V$  and bright section potential  $V_L = -200V$  was formed in electrostatic latent image support by laser exposure (600dpi). As toner support, set up the developing sleeve 78 which surface roughness Ra which carried out the coat of the resin which distributed carbon black on the surface presents 1.1 so that it may become 1.1 times to the movement speed of a photoconductive drum side, and it ranks second, The gap (between S-D) of a photo conductor drum and this developing sleeve was 270 micrometers, and as a toner regulating member, the braid made of urethane rubber was made to contact, and was used. The preset temperature of the heat fixing device was 150 \*\*.

[0181]By the above setups, at the print-out speed for 12 sheet (A4 longitudinal size)/under ordinary temperature normal-relative-humidity (25 \*\*, 60%RH) environment. It is intermittent mode (that is, whenever it prints out 100 sheets, a development counter is stopped for 30 minutes, and), supplying a toner (1) one by one. When the print-out picture acquired by performing 5000-sheet print-out in the mode in which degradation of a toner is promoted, by the preliminary operation at the time of a reboot was evaluated, the good generating picture result where is good and it is stabilized and which does not almost have image fogging was obtained. [ of image concentration ] Also in matching with an image forming device and the above-mentioned toner, it was good.

[0182]The developer of the image forming device shown in Example 15 and 16 drawing 1 is exchanged for what is shown in drawing 3. The movement speed of a toner support side receives the movement speed of an electrostatic latent image support side under ordinary temperature normal-relative-humidity (25 \*\*, 60%RH) environment, It is the intermittent mode (.) in monochrome, setting up become 3.0 times and supplying the toner (1) or (2) one by one. That is, the mode in which stop a development counter for 1 minute whenever it prints out one sheet, and degradation of a toner was promoted by the preliminary operation of the developer at the time of a reboot estimated like said example.

[0183]Surface roughness Ra of the toner support used here was 1.5, and the toner regulating blade pasted up urethane rubber on the phosphor bronze base plate, and used what carried out the coat of the contact surface with toner support with nylon. The skin temperature of the temperature taking element 31d of the heating body 31 using the anchorage device shown in the heat fixing device H drawing 4 and 5 140 \*\*, The total pressure between the sponge application-of-pressure rollers 33 which it has in a lower layer sets nip of 8 kg, a pressurizing roller, and a film to 6 mm, and the foam of heating body 21-silicone rubber to the fixing film 32. The heat-resistant polyimide film with a thickness of 60 micrometers which has the releasing layer of low resistance which distributed the conductive substance to PTFE (the amount type of polymers) was used for the contact surface with a transfer material. The above result is summarized in Table 5.

[0184]Toner for comparison (2) – (5) was evaluated like the comparative example (3) – (6) example 11. The above result is summarized in Table 5.

[0185]

[Table 5]

		画像特性			プロセスとのマッチング			
		画像濃度	画像ムラ	画像カブリ	中間転写体	一次帯電器汚染	ドラム付着	トナー飛散
実施例 15	トナー (1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 16	トナー (2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 3	比較トナー (2)	△	△	×	△	×	△	×
比較例 4	比較トナー (3)	×	×	×	×	×	△	×
比較例 5	比較トナー (4)	△	×	△	△	△	△	△
比較例 6	比較トナー (5)	×	△	×	×	×	×	×

[0186]Use the developer shown in example 17 drawing 1, and the development counters 41, 42, 43, and 44 corresponding, respectively are filled up with developer (1) – (4), When the full color generating picture was performed at the print-out speed for three sheet (A4 longitudinal size)/under 25 \*\* and 60% of relative humidity environment and image evaluation was performed, it excelled in full color reproducibility, and the generating picture skillful also in half-tone was obtained.

[0187]By the same method as the comparative example 7 and eight Examples 17, when the full color generating picture was performed using developer for comparison (2) – (5), the color-balance was unusual and the development stripe of cleaning defect origin has been checked.

[0188]Explanation and the valuation basis of the evaluation criteria of a statement are stated to the example of this invention.

[0189][Print-out image evaluation]

(1) Image concentration maintenance when print-out of 10000 sheets was ended in the image concentration usual regular paper for copying machines (75g/m<sup>2</sup>) estimated. Image concentration measured relative concentration [ as opposed to the print-out picture of the blank space of 0.00 in copy density ] using the "Macbeth reflection density meter" (made in Macbeth).

O (A) More than :1.35O (good) : 1.25 or more, less than 1.35, \*\* (good) : 1.00 or more, less than 1.25, less than [ x(improper):1.00 ] [0190](2) The image unevenness monochrome solid picture was printed out and viewing estimated the image uniformity.

O : it is very fitness (level which image unevenness cannot check by a uniform picture).

O : good (although some image unevenness can be checked, it is satisfactory at all practically level)

\*\* : Practical use is possible. (a level practically possible although image unevenness can be checked)

x : Practical use is impossible. (level remarkable [ image unevenness ] and difficult practical)

[0191](3) It judged visually by how many traces of said picture two or more solid pictures of 10x10 mm of ghosts are taken out in the first half of a picture, and the halftone image of 1-dot one space is taken out, and come out on a halftone image the second half.

O : it is very fitness (the ghost has not come out at all).

O : good (whether it is very small, grade hardly worried although it has come out)

\*\* : Practical use is possible. (although it can check practically possible level)

x : Practical use is impossible. (a ghost is conspicuous and it generates)

[0192][Matching with an image forming device]

(1) Viewing estimated the crack on a matching intermediate transfer body with an intermediate transfer body, and the surface of a drum, the generation state of adherence of residual toner, and the influence on a print-out picture.

O : it is very fitness (ungenerated).

O : good (although generating of a crack is seen slightly, there is no influence on a picture)

\*\* : Practical use is possible. (although there are adherence and a crack, there is little influence on a picture)

x : Practical use is impossible. (there is much adherence and it produces a vertical stripe-like image defect)

[0193](2) Viewing estimated the contamination status of the primary charging machine after 10000 primary charging machine contamination development, and the influence on the picture from which the contamination becomes a cause.

O : it is very fitness (it is almost pollution-free and an image defect is not generated at all, either).

O : good (although contamination can check a little, there is no influence on a picture)

\*\* : Practical use is possible. (although there is contamination, the influence on a picture is very small)

x : Practical use is impossible. (contamination is remarkable and produces the image defect by poor primary charging)

[0194](3) 300 continuation printed out the drum weld monochrome halftone image, and viewing estimated the drum lifting.

O : it is very fitness (level which a drum-lifting affix cannot check at all).

O : good (although some drum-lifting affix can be checked, it is satisfactory at all practically level)

\*\* : Practical use is possible. (a level practically possible although a drum-lifting affix can be checked)

x : Practical use is impossible. (level with which a drum-lifting affix is remarkable and can check the trace also on a picture)

[0195](4) Toner scattering toner scattering takes notice of the toner scattering accompanying aggravation of electrostatic property, The dirt by the toner of the outside surface of the upstream toner scattering inhibition part of a developing container and a downstream toner scattering inhibition part become dirty and according to toners other than a developing container was visually observed at the time of the durability of 10000 sheets, and it evaluated based on the following valuation basis.

O : it is very fitness (it does not accept at all).

O : good (although dirt is accepted in the upstream toner scattering inhibition part outside surface of a developing container a little, dirt is not accepted in a downstream toner scattering inhibition part outside surface)

\*\* : Practical use is possible. (although dirt is accepted in the outside surface of the upstream toner scattering inhibition part of a developing container, and the outside surface of downstream toner scattering prevention parts, dirt is not accepted other than a developing container)

x : Practical use is impossible. (dirt is accepted to except a developing container)

[0196]

[Effect of the Invention]A nonimage area has little picture contamination of ground fogging etc., excelling in an environmental capability-proof and maintaining high development nature also in the image output of many number of sheets according to this invention, And a toner and an image formation method excellent in the industrial target that good matching with a development process without generating of evils, such as drum weld, is obtained can be provided.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]**It is a rough explanatory view of the suitable image forming device for this invention.

**[Drawing 2]**It is a rough explanatory view of the image forming device which reuses non-transfer toner.

**[Drawing 3]**It is an expansion cross-sectional view of the important section of the developer for one-ingredient developers used for the example of this invention.

**[Drawing 4]**It is an exploded perspective view of the important section of the anchorage device used for the example of this invention.

**[Drawing 5]**It is an expansion cross-sectional view of an important section showing the film state at the time of un-driving of the anchorage device used for the example of this invention.

**[Description of Notations]**

1 Photo conductor (electrostatic latent image support)

2 Charged roller

3 Exposure

30 Stay

31 Heating body

31a Heater substrate

31b Heating element

31c Surface protection layer

31 d Temperature taking element

32 Fixing film

33 Pressurizing roller

34 Coil spring

35 Film end regulating flange

36 Feeding connector

37 Powering off member

38 Entrance guide

39 Outlet guides (separation guide)

40 Intermediate transfer body

41 Yellow color developer

42 Magenta color developer

43 Cyan color developer

44 Black color developer

51 Feed roller

52 Transfer residual toner charge members

53 Cleaning device

55 Fixing assembly

62 Primary transfer roller

63 Secondary transfer roller

64 Secondary transfer opposite roller

65 Intermediate transfer belt support roller

66 Intermediate transfer belt support roller

P Transfer material

---

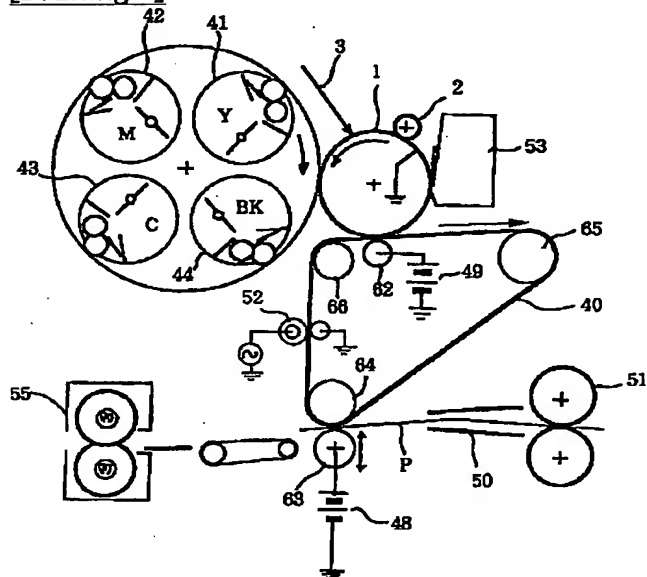
[Translation done.]

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

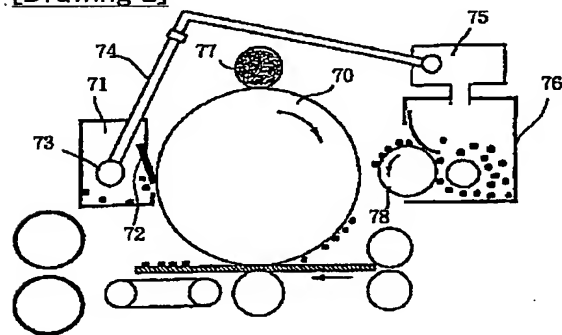
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

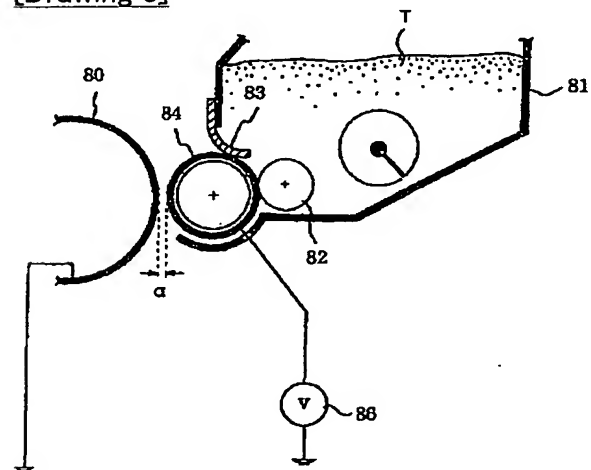
[Drawing 1]



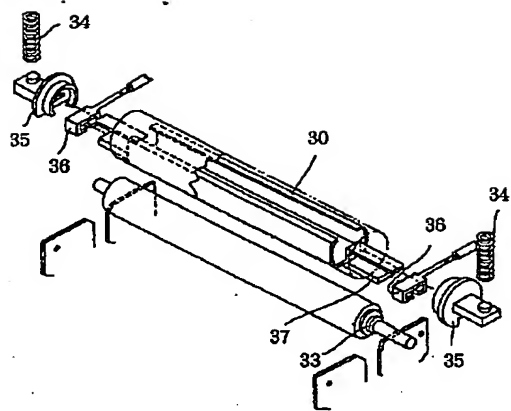
[Drawing 2]



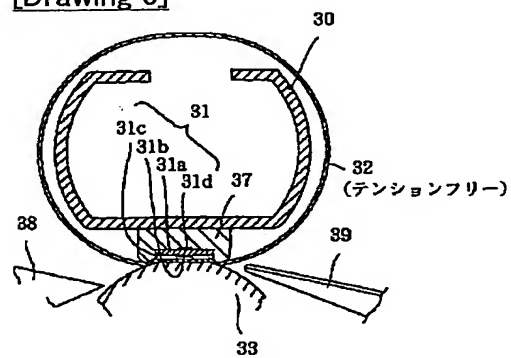
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-29249

(P2000-29249A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)	
G 0 3 G	9/097	G 0 3 G	9/08	3 4 6
	9/08		15/02	1 0 2
	9/087		15/08	5 0 4 A
	15/02		15/16	2 H 0 3 2
	15/08		15/20	2 H 0 3 3
				2 H 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数42 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-195360

(22) 出願日 平成10年7月10日 (1998.7.10)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 半田 智史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 画像濃度と画像カブリのバランスがとれ、ドラム融着等の弊害の発生のない電子写真プロセスに高度に適用した乾式トナーを提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーにおいて、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーにおいて、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均粒子径D1（ $\mu\text{m}$ ）が2～10 $\mu\text{m}$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

【請求項3】 該トナーの平均円形度が0.970～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乾式トナー。

【請求項4】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキッタグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項5】 該トナー中の揮発成分が200ppm以下であり、且つ、該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを有し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項6】 該トナー中の揮発成分が50ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項7】 該トナーの透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察において、

（1）前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの重量基準の円相当重量平均径D4（ $\mu\text{m}$ ）に対し、 $0.9 \leq R/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径Rを呈するトナー粒子の断面を20箇所選出、

（2）該トナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径rをそれぞれについて計測し、

（3）求められたr/Rの相加平均値が、 $0.05 \leq r/R$ の相加平均値 $\leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されている

ことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項8】 前記r/Rの相加平均値が、 $0.25 \leq r/R$ の相加平均値 $\leq 0.90$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項7に記載の乾式トナー。

【請求項9】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を転写材に転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、

該トナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均粒子径D1（ $\mu\text{m}$ ）が2～10 $\mu\text{m}$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 該トナーの平均円形度が0.970～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項9又は10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキッタグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナー中の揮発成分が200ppm以下であり、且つ、該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを有し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナー中の揮発成分が50ppm以

下であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナーの透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察において、

（1）前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの重量基準の円相当重量平均径 $D4$ （ $\mu\text{m}$ ）に対し、 $0.9 \leq R/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径 $R$ を呈するトナー粒子の断面を20箇所選出、

（2）該トナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径 $r$ をそれぞれについて計測し、

（3）求められた $r/R$ の相加平均値が、 $0.05 \leq r/R$ の相加平均値 $\leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されている

ことを特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 前記 $r/R$ の相加平均値が、 $0.25 \leq r/R$ の相加平均値 $\leq 0.90$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項15に記載の画像形成方法。

【請求項17】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し、 $1.05 \sim 3.0$ 倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度 $Ra$ （ $\mu\text{m}$ ）が1.5以下であることを特徴とする請求項9乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項9乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該トナー担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項9乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該静電潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項9乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項9乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 該静電潜像担持体上のトナー像を、転写装置を用いて転写材に静電転写する転写工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが該転写材を介して当接することを特徴とする請求項9乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を転写材に加熱定着

することを特徴とする請求項9乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材により、トナー画像を転写材に加熱定着することを特徴とする請求項9乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項9乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、該中間転写体上のトナー像を転写材に転写する第2の転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、

該トナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項27】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャットグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均粒子径 $D1$ （ $\mu\text{m}$ ）が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が $0.920 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項26に記載の画像形成方法。

【請求項28】 該トナーの平均円形度が $0.970 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項26又は27に記載の画像形成方法。

【請求項29】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャットグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項26乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 該トナー中の揮発成分が200ppm

以下であり、且つ、該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを有し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることを特徴とする請求項26乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 該トナー中の揮発成分が50ppm以下であることを特徴とする請求項26乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 該トナーの透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察において、

(1) 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの重量基準の円相当重量平均径D4(μm)に対し、 $0.9 \leq R/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径Rを呈するトナー粒子の断面を20箇所選出、

(2) 該トナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径rをそれぞれについて計測し、

(3) 求められたr/Rの相加平均値が、 $0.05 \leq r/R$ の相加平均値 $\leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されている

ことを特徴とする請求項26乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 前記r/Rの相加平均値が、 $0.25 \leq r/R$ の相加平均値 $\leq 0.90$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項32に記載の画像形成方法。

【請求項34】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度Ra(μm)が1.5以下であることを特徴とする請求項26乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項26乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 該トナー担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項26乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 該静電潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項26乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項26乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 該中間転写体上のトナー像を、転写装

置を用いて転写材に静電転写する第2の転写工程の際に、該中間転写体と転写装置とが該転写材を介して当接することを特徴とする請求項26乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項26乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項26乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項26乃至41のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられる乾式トナー（以下トナーと称す）、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。詳しくは、複写機、プリンター、ファクシミリ、プロッター等に利用し得る画像記録装置に用いられるトナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により像担持体（感光体）上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って可視像化し、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後に、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる方法も用いられている。

【0004】二成分現像方式は一成分方式と比べて、ガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が必要なため、現像装置自体を小型化・軽量化するのが困難である。さらには、二成分現像方式はキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重く、また、かかるコストも高くなる。

一成分現像方式ではこのような装置は必要とならないため、やはり小さく軽く安価にできるため好ましい。

【0005】また、近年は乾式トナーを記録材上に静電気力によって直接塗布し、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得る、いわゆるトナージェット方式も提案されている。トナージェット方式は、静電潜像担持体等の部材を必要とせずに記録材上に直接的に乾式トナーを転写するため、旧来からの静電荷像現像方式に比べ、装置の簡略化が可能であり、低価格化において好ましい。また、印字速度の点で、印刷の高速化や高速フルカラー印刷に対して、多くの可能性がある。

【0006】また、プリンター装置はLBP又はLEDプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来300dpi程度であったものが1200、2400dpiとなってきている。その流れに従って現像方式もこれにともなっており、高解像度が要求されてきている。また、複写機においてもデジタル化による高機能化が最近の市場の主流になってきており、従って現像方式も高解像度の方向に進んでおり、プリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0007】そこでトナーの高精細化現像を目的として、トナー粒子に所望の摩擦帯電性を付与する添加剤として、特定の荷電制御剤を添加することが行われている。今日当該技術分野で知られている公知の荷電制御剤としては、負摩擦帯電性として、モノアゾ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等がある。正摩擦帯電性として、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。

【0008】これらの荷電制御剤の多くは有色であるため、カラートナーへの利用には制限があるために、十分な荷電制御性を発揮できないものが多い。また、ごく少数の荷電制御剤は無色であるが、荷電制御能が十分でなく、ハイライトの均一性が得られなかったり、耐久試験での画像濃度の変動が大きい等の欠点を有し、実用的なトナー性能にはなり得ていない。

【0009】従来、芳香族カルボン酸類の金属錯体・金属塩は、特開昭53-127726号公報、特開昭57-111541号公報、特開昭57-124357号公報、特開昭57-104940号公報、特開昭61-69073号公報、特開昭61-73963号公報、特開昭61-267058号公報、特開昭62-105156号公報、特開昭62-145255号公報、特開昭62-163061号公報、特開昭63-208865号公報、特開平3-276166号公報、特開平4-84141号公報、特開平8-160668号公報をはじめとしていくつか提案されている。しかしながら、これらの公報に提案されているものは、摩擦帯電付与という観

点からはいずれも優れたものであるが、現像性において、特に画像濃度と画像カブリのバランスをとるのが困難であり、トナーの荷電制御能としては未だ不十分である。

【0010】そこで、摩擦帯電性を向上させる方法として形状係数SF-1及びSF-2を規定したトナーが提案されている。かかるトナーは、表面が均一に摩擦されやすいために摩擦帯電性において向上し、現像性や転写性に関しては、ある程度の改善が認められるが、効果としては不十分であり、現像性においては高精細化を達成するには至っていない。

【0011】一方、高解像・高精細の現像方法の要求に対し、特開平1-112253号公報、特開平1-191156号公報、特開平2-214156号公報、特開平2-284158号公報、特開平3-181952号公報、特開平4-162048号公報等では特定の粒度分布を有する小粒径トナーが提案されているが、やはり上述の如きトナー劣化等による画質低下や転写性の問題に加え、トナーの使用環境が低温低湿下である場合、トナーの過剰な帯電による現像効率の低下を招き、解像度を著しく低下させる等の問題を有していた。

【0012】また、特開平9-160283号公報では、平均粒径が6~10 $\mu$ mで、平均円形度が0.85~0.98を有し、円形度が0.85以下の粒子の含有率が10重量%以下であるトナーが提案されており、トナーの流動性や帯電立ち上がり性及びクリーニングブレードによるクリーニング性について言及されているものの、トナーの小粒径化に伴うトナーの耐久性や環境安定性については全く配慮されておらず、高精細現像には至っていない。

【0013】更に、特開平9-197714号公報では、現像剤粒子の50%平均径Aと10%平均径Bとの比B/Aが40~80%で、平均円形度が0.93~1.0で、円形度が0.85以下の割合が3.0%以下となる様にトナー形状をコントロールすることにより総合的に考慮した現像剤について提案されている。しかし、現像剤の画像濃度の安定性等にある程度の改善が見られるものの、平均円形度が0.96を超え、50%平均径が8 $\mu$ m以下の小粒径化トナーについては全く考慮されておらず、上述の如き問題点に対し改善の余地を残しているのが実状である。

【0014】また、トナーが小径化するに従い、転写ではトナー粒子にかかるクーロン力に比べて、トナー粒子の感光体への付着力（鏡像力やファンデルワールス力など）が大きくなってきて結果として転写残トナーが増加する傾向があった。

【0015】また、高温高湿等の環境下において、トナーの現像安定性が要求されているが、特に小粒径化トナー等では、これらの要求を十分に満足するトナーがない。

【0016】上記に挙げたようなトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれ、更に現像特性をも包括した総合的対応についての研究が行われてきてはいるが、未だ十分なものはない。

【0017】また、さらには、自然保護的エコロジーの観点から、廃棄の対象となる廃トナーの少ないシステムが望まれている。また、重金属等の人体に有害な物質を含有しない乾式トナー及び該トナーを用いた画像形成方法が求められている。これらのためにも、乾式トナーと、現像プロセス、特に静電潜像担持体、中間転写体、帯電部材等とのマッチングに優れたトナー、及びそのトナーに良好に適応した現像方法が必要である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決した乾式トナー及び画像形成方法を提供することにある。

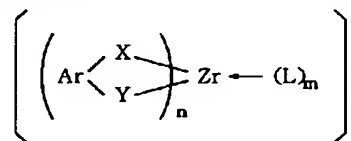
【0019】即ち、本発明の目的は、重金属等を使用せずに帯電制御性に優れた乾式トナーを提供することにある。

【0020】さらに本発明の目的は、トナーの帯電安定性を改善することにより、画像濃度と画像カブリ・ゴーストのバランスのとれた乾式トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0021】さらに、本発明の目的は、該トナーを用いた画像形成方法において、現像スリーブや感光体ドラム、中間転写体等に悪影響を及ぼさない、電子写真プロセスに高度に適用した乾式トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ジルコニウムを有する有機金属化合物とポリカーボネート系樹脂を含有する乾式トナーについて、トナー粒子の粒径頻度分布と円形度頻度分布が現像性と環境安定性及び耐久性に及ぼす影響を検討したところ、非常に深い関わりがあることを見出し、本発明に至った。



【0028】一般式(1)において、Arは置換基としてアルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基を有していてもよい。芳香族残基を表わし、X、Yは-O-、-CO-O-を表わし、X、Yは同じであっても異なってもよく、Lは中性

\*【0023】すなわち本発明は、結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーにおいて、①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする乾式トナーに関する。

【0024】更に、本発明は、該トナーを用いた画像形成方法に関する。

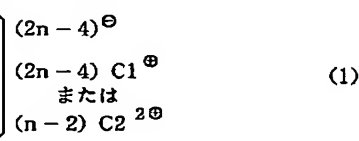
【0025】

【発明の実施の形態】本発明の乾式トナーに好適な有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムの錯化合物あるいはジルコニウムの芳香族カルボン酸塩である。また更に好適な有機金属化合物としては、金属イオンとしてジルコニウムイオンを有し、該イオンとして芳香族カルボン酸を有するジルコニウム塩である。該ジルコニウムには、ジルコニウム元素基準でハフニウム元素を20wt%未満で含んでいても良い。また、ジルコニウムの錯化合物及びジルコニウムの芳香族カルボン酸塩の配位子として、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を2～4個キレート形成しているものが好ましく、さらには、2～3個有しているものが好ましい。更に、キレート形成数の異なる錯体、錯塩、あるいは配位子の異なる錯体、錯塩の混合物であっても良い。また、酸イオンのイオン化数が異なる塩の混合物であっても良い。

【0026】芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸のジルコニウム錯体あるいはジルコニウム錯塩としては、一般式(1)で表わせる有機ジルコニウム化合物が好ましい。

【0027】

【化1】



配位子、水、アルコール、アンモニア、アルキルアミン、ピリジンを表わし、C1は1価のカチオン、水素、1価の金属イオン、アンモニウム、アルキルアンモニウムを表わし、C2は2価のカチオン、2価の金属イオンを表し、nは2、3、4を表わし、mは0、2、4を表わす。各錯体または錯塩において配位子となる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は同じのものであっても異なるものであってもよい。またn、mの数の異なる錯化合物の混合物であっても良い。結着樹脂中への錯体、錯

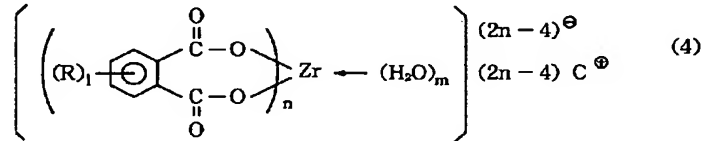
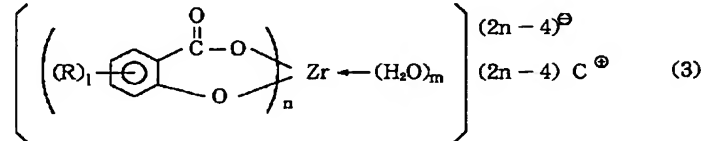
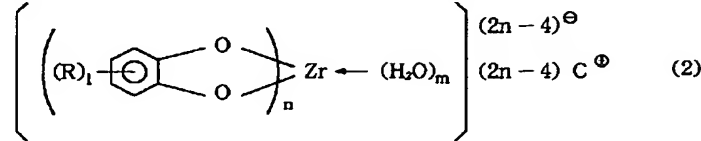
塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、芳香族残基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が好ましく、置換基としてはアルキル基、カルボキシル基、水酸基が好ましく、Lとしては水が好ましく、C1としては水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルキルアンモニウムが\*

\*好ましい。

【0029】更に好ましい錯体あるいは錯塩は一般式(2)、(3)、(4)で表わせる有機ジルコニウム化合物である。

【0030】

【化2】



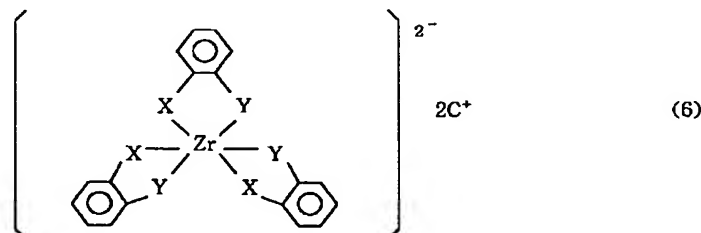
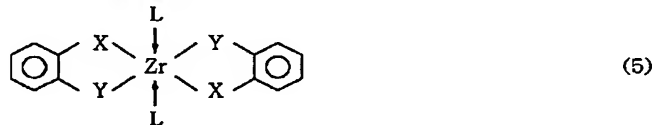
【0031】一般式(2)、(3)、(4)において、Rは水素、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシル基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基を表わし、相互に連結して脂肪族環、芳香環あるいは複素環を形成しても良く、この場合この環に置換基Rを有していても良く、置換基Rは1から8個持っていていてもよく、それぞれ同じであっても、異なってもよく、Cは1価のカチオン、水素、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムを表わし、1は1～8の整数を表わし、nは2、3、4を表わし、mは0、2、4を表わし、各錯体または錯塩において配位子となる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は同じ物であっても異なるものであってもよい。またn、mの数の異なる錯化合物の混合物であっても良い。結着樹脂中への※

※錯体、錯塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、置換基Rとしてはアルキル基、アルケニル基、カルボキシル基、水酸基が好ましく、Cとしては水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルキルアンモニウムが好ましい。特に好ましいのは、カウンターイオンを有さない、一般式においてn=2の場合のジルコニウム中性錯体であり、優れた環境安定性が得られ、結着樹脂中への分散性にも優れ、良好な耐久性が得られる。

【0032】本発明に用いられるジルコニウム錯体あるいは錯塩は、六配位または八配位の錯化合物で、八配位の中には、配位子が橋かけした複核錯化合物となり示性式上六配位となる錯化合物がある。このような錯化合物の構造の代表的なものを、以下の一般化学式(5)～(9)でその構造を例示する。以下の構造の中には配位子Lを持たないものも包含する。

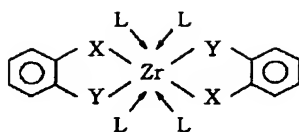
【0033】

【化3】

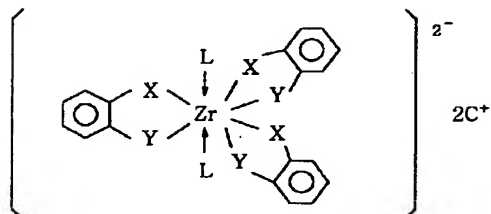


【0034】

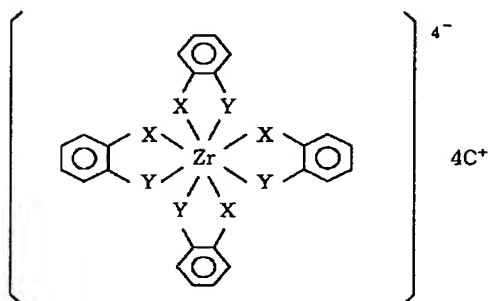
\* \* 【化4】



(7)



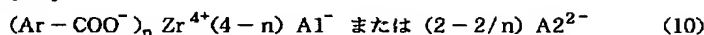
(8)



(9)

【0035】一方、芳香族カルボン酸のジルコニウム塩としては、一般式(10)、(11)で表わせる有機ジルコニウム化合物が好ましい。

※【0036】  
【化5】



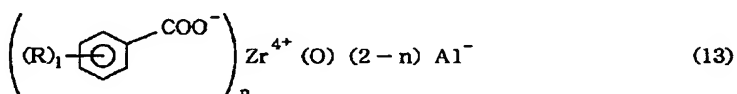
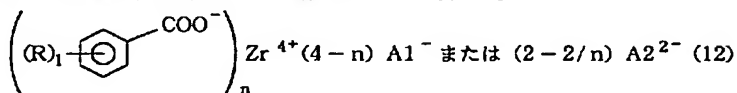
【0037】一般式(10)、(11)において、Arは置換基としてアルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基を有していてもよい、芳香族残基を表わし、A1は1価のアニオン、ハロゲンイオン、水酸イオン、硝酸イオンを表わし、A2は2価のアニオン、硫酸イオン、リン酸水素イオンを表し、nは1、2、3、4を表わす。各金属塩において酸イオンとなる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は★

30★同じものであっても異なるものであってもよい。また、nの数が異なる塩の混合物であっても良い。結着樹脂中への金属塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、芳香族残基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が好ましく、置換基としてはアルキル基、カルボキシ基、水酸基、アシルオキシ基が好ましく、一般式(10)ではnが4のもの、一般式(11)ではnが2のものが好ましい。

【0038】更に好ましい金属塩は一般式(12)、(13)で表わせるジルコニウム塩である。

【0039】

【化6】



【0040】一般式(12)及び(13)において、Rは水素、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、シ

クロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリー



ルオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基を表わし、相互に連結して脂肪族環、芳香環あるいは複素環を形成しても良く、この場合この環に置換基Rを有していても良い、置換基Rは1から8個持っていてよく、それぞれ同じであっても、異なっていてよく、A1は1価のアニオン、ハロゲンイオン、水酸イオン、硝酸イオンを表わし、A2は2価のアニオン、硫酸イオン、リン酸水素イオンを表し、1は1~8の整数を表わし、nは2、3、4を表わす。各金属塩において酸イオンとなる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は同じのものであっても異なるのものであってもよい。また、nの数異なる塩の混合物であっても良い。結着樹脂中への金属塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、置換基としてはアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸基、アシルオキシ基が好ましく、一般式(12)ではnが4のもの、一般式(13)ではnが2のものが好ましく、優れた環境安定性が得られ、結着樹脂中への分散性にも優れ、優れた耐久性が得られる。

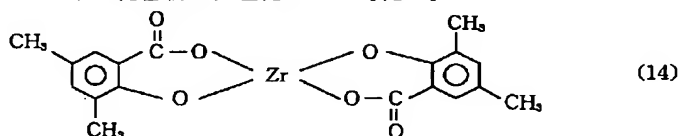
【0041】本発明の有機ジルコニウム化合物は、塩化\*

\*酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、有機酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物を水、アルコール、アルコール水溶液に溶解し、芳香族カルボン酸、芳香族ジオールおよびこれらのアルカリ金属塩を添加するか、あるいは芳香族カルボン酸、芳香族ジオールとアルカリ剤を添加することにより合成される。これらの有機ジルコニウム化合物は、アルコール水溶液などで再結晶し、アルコール洗浄で精製する。また、錯塩の場合は、生成物を鉱酸、アルカリ剤、アミン剤で処理することにより種々のカウンターイオンを持つ錯塩が得られる。本発明においては、ジルコニウム錯塩のカウンターイオンに水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンなど複数種有しているものも含む。

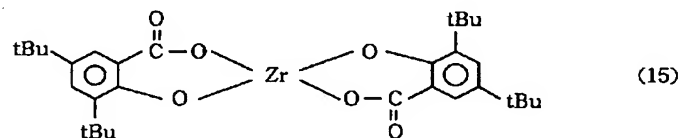
【0042】以下に、本発明に用いられる有機ジルコニウム化合物の具体例を挙げるが、ここでは、示性式を示す。水分子を2~4個配位しているものも含まれるが、ここでは水分子の記載を省略する。また、カウンターイオンは複数種有するものも含むが、ここでは一番多いカウンターイオンのみを記載する。

20 【0043】

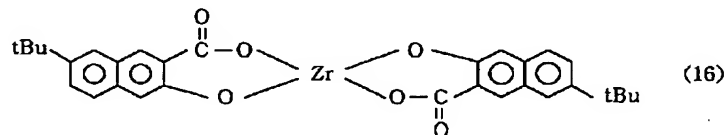
【化7】



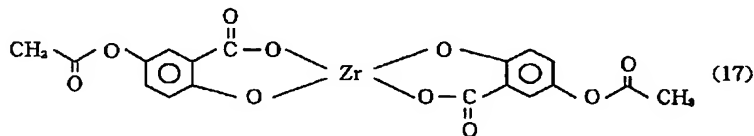
(14)



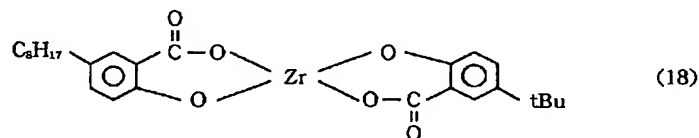
(15)



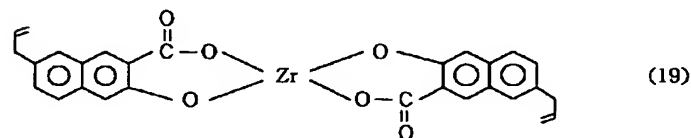
(16)



(17)

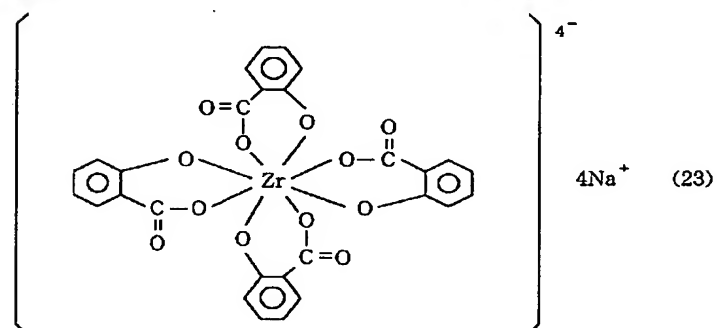
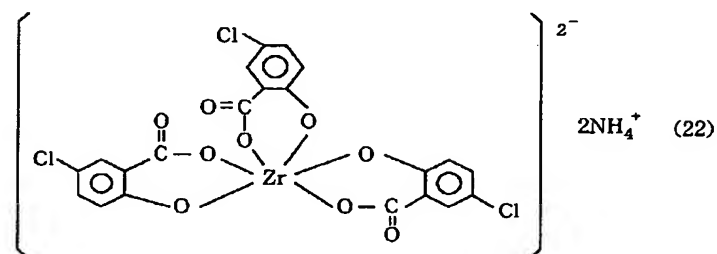
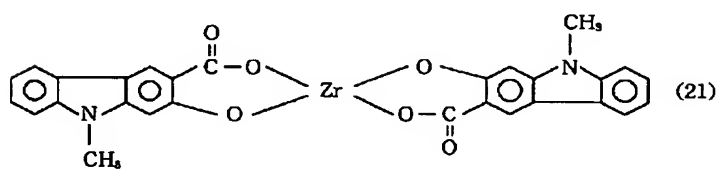
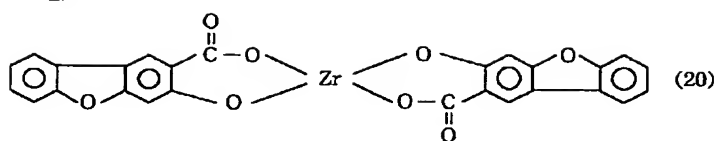


(18)



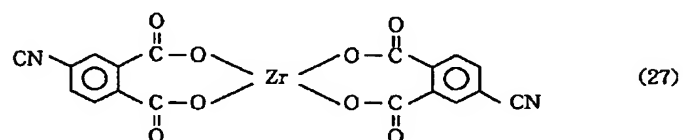
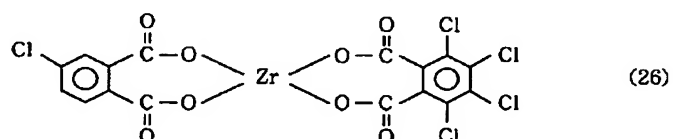
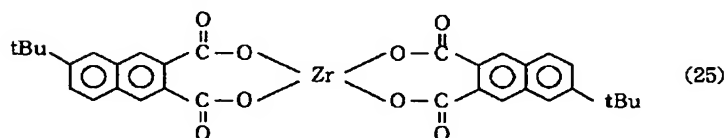
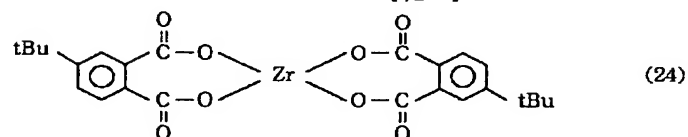
(19)





【0045】

\*30\*【化9】



【0046】

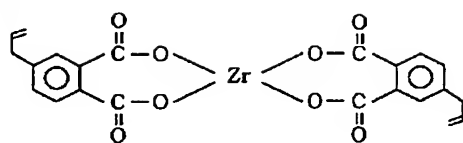
50【化10】

(11)

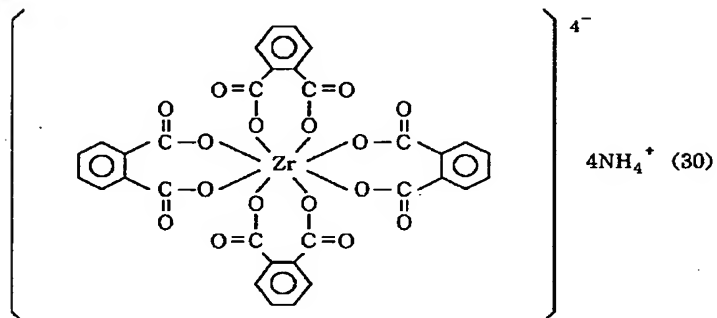
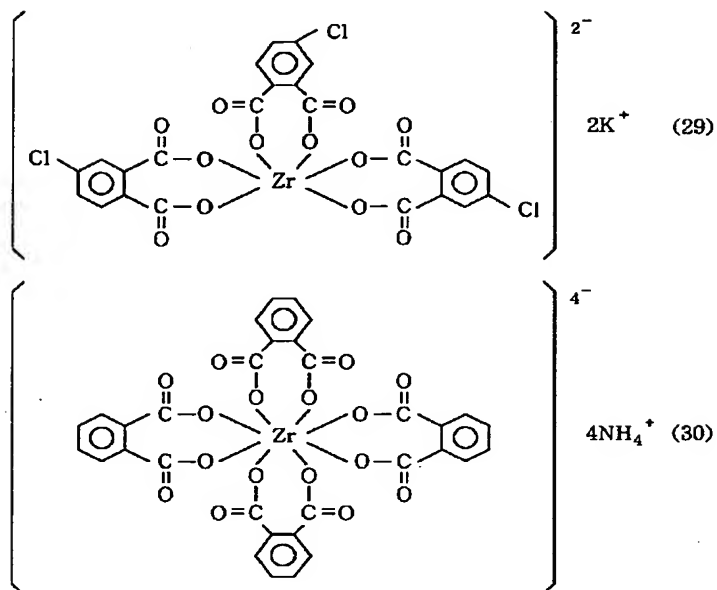
特開2000-29249

20

19



(28)

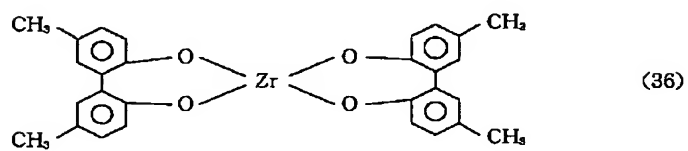
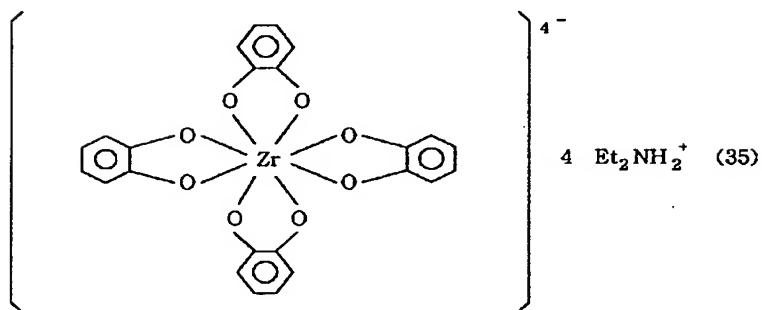
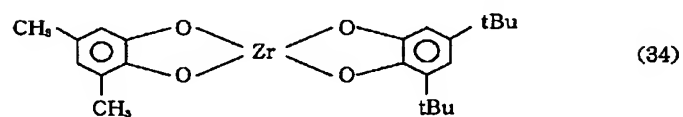
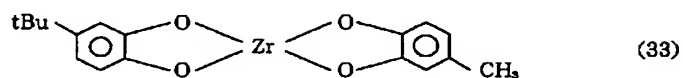
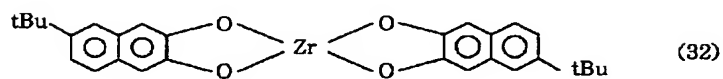
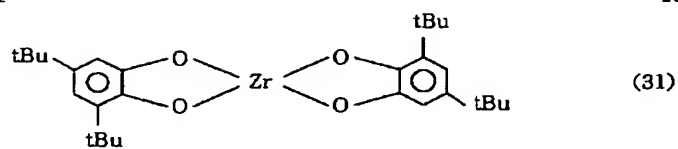


[0047]

[化11]

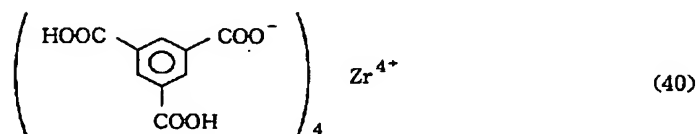
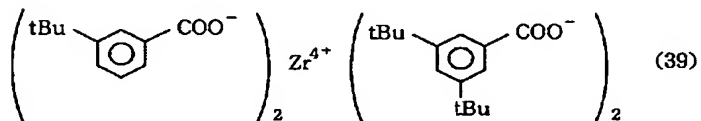
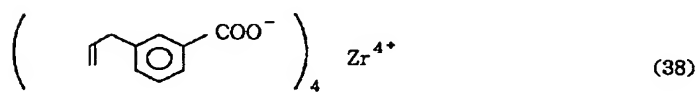
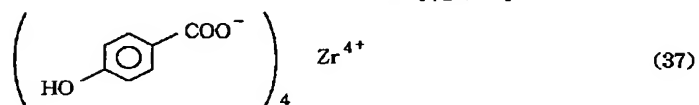
21

22



【0048】

\* \* 【化12】

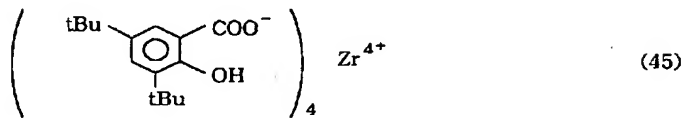
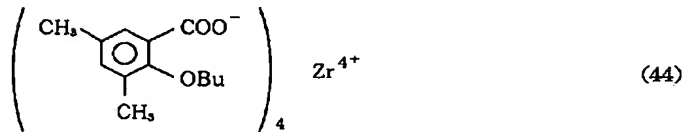
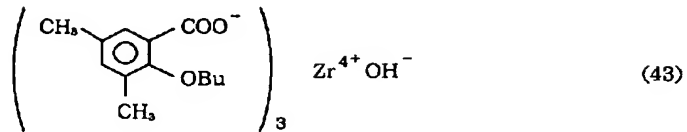
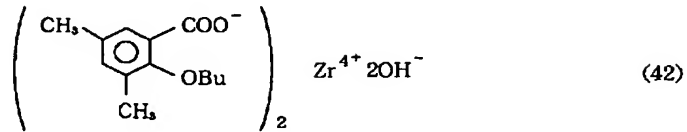
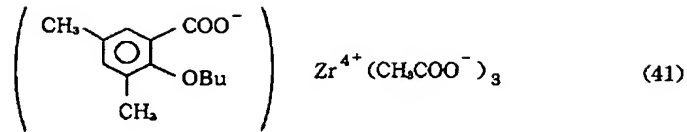


(13)

23

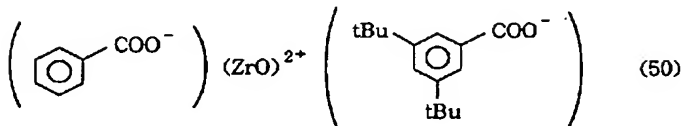
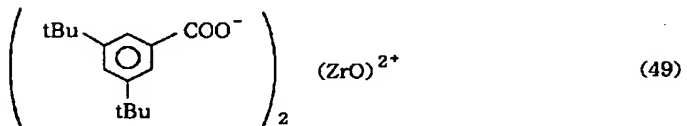
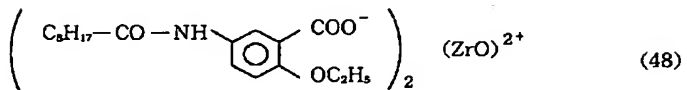
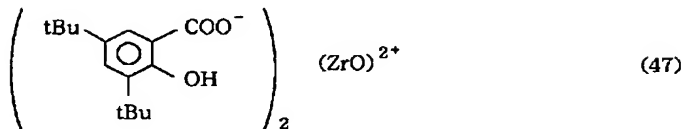
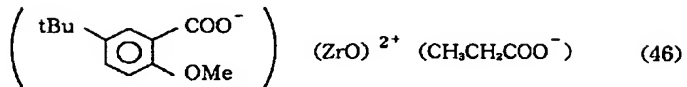
【0049】

\* \* 【化13】



【0050】

※ ※ 【化14】



【0051】本発明のジルコニウムの錯化合物あるいは  
ジルコニウムの芳香族カルボン酸塩をトナーに含有させ

る方法としては、トナー内部に添加する方法とトナー外  
50 部に外添する方法がある。

【0052】内添する場合の添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、0.5～5重量部の範囲で使用するのがより好ましい。0.1重量部未満では、トナーの帯電性において改良がみられず好ましくない。また、10重量部を超えると、経済的観点から好ましくない。

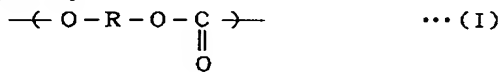
【0053】また、外添する場合は、結着樹脂100重量部に対して0.01～5重量部が好ましく、特にメカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。

【0054】さらに本発明のジルコニウムの錯化合物あるいはジルコニウムの芳香族カルボン酸塩は、従来の技術で述べたような公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。例えば、他の有機金属錯体、金属塩、キレート化合物で、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類などのカルボン酸誘導体や芳香族型化合物の縮合体などが挙げられる。また、ビスフェノール誘導体、カリックスアレーンなどのフェノール誘導体なども用いられる。

【0055】本発明において、トナーの結着樹脂はポリカーボネート系樹脂を併用する。中でも下記一般式(Ⅰ)で示される繰り返し単位を分子構造中に有するポリカーボネート系樹脂を併用することが好ましく、トナーの帯電特性が向上し画像カブリや飛び散りが改善されると共に、ドット再現性に優れる高品位な画像を得ることができる。また、トナーに適度な機械的強度を付与することが可能となり、画像形成装置とのマッチングが良化するばかりか、前述の如きトナーの乾燥処理や球形化処理に対してもトナー劣化の影響を最小限とすることができるので、性能が相乗的に向上する。

【0056】

【化15】

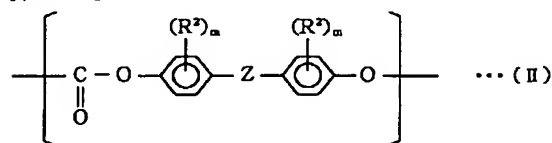


〔式中、Rは有機基を示す。〕

【0057】上記一般式(Ⅰ)は様々な構造のものがあるが、例えば二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は熔融法で反応せしめて製造されるあらゆる公知のポリカーボネートを使用することができ、一例を挙げれば下記一般式(Ⅱ)

【0058】

【化16】



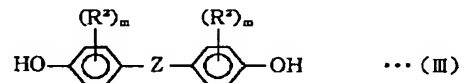
〔式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族

置換基であり、このR<sup>1</sup>が複数の場合、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、mは、0～4の数である。Zは、単結合、脂肪族炭化水素基、芳香族置換基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-CO-結合で表わされる結合などを示す。〕で表わされる構造の繰返し単位を有する重合体などが挙げられる。

【0059】このポリカーボネート樹脂は、様々なものを充当することができるが、通常は一般式(Ⅲ)～(Ⅴ)

10 【0060】

【化17】



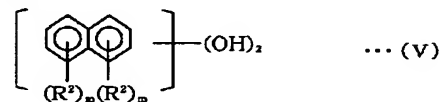
【0061】

【化18】



20 【0062】

【化19】



(式中、R<sup>2</sup>、m及びZは、前記と同じである。)で表わされる二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造される。

【0063】上記一般式(Ⅲ)～(Ⅴ)で表わされる二価フェノールとしては様々なものがあり、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称:ビスフェノールA〕をはじめ、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(4-イソプロピルフェニル)メタン; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-

ヒドロキシフェニル)プロパン; 1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン; 4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン; 1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシアリールアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン; 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシアリールケトン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルなどのジヒドロキシフェニル類、ヒドロキノン; ゾルシノール; メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン; 2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

【0065】そして、本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂は、これらの二価フェノールの1種を用いたホモポリマーであってもよく、また2種以上を用いたコポリマーであってもよく、もしくはブレンド物であってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノール及び/又はカーボネート前駆体と反応させて得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0066】また、ポリカーボネート系樹脂のガラス転移温度や粘弾性を調節するために、二価フェノールの一

部をエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、水素添加ビスフェノールAおよびその誘導体、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール等に置き換えた形の変性ポリカーボネート系樹脂も好適に使用される。この場合、単純に二価フェノール類の一部と置き換えて前記した方法により製造することも可能であるが、他の製造方法の一例として、二価フェノールと脂肪族あるいは芳香族のビスクロロホルメートとをビリジンを触媒としてメチレンクロライド溶媒中で反応させる方法などが例示されるが、もちろんその他の製造方法による合成も可能である。

【0067】さらに、本発明においてはポリカーボネート系樹脂として、上述したポリカーボネートとポリスチレン、スチレン-(メタ)アクリル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシアノアリールエーテル、ポリアリールスルフィドなどとのブロック共重合体やアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、スチレン系モノマー等をグラフトしたグラフト変性共重合体の使用も可能である。

【0068】本発明において用いられるポリカーボネート系樹脂の分子量は特に制限されないが、GPCにおいて測定したメインピーク分子量が1000~50000の範囲にあるものが好ましく、さらに好ましくは2000~100000である。ピーク分子量が1000よりも低いと帯電特性に悪影響がでる場合があり、50000よりも高いと熔融粘度が高くなりすぎ、定着性に問題を生じる場合がある。また、本発明において使用されるポリカーボネート系樹脂を製造するに際し、適当な分子量調節剤、粘弾性改善のための分岐剤、反応を促進するための触媒等必要に応じて使用することができる。

【0069】本発明において、THFを溶媒としたGPC(ジェルパーメーションクロマトグラフィ)によるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0070】すなわち、40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として

は、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。なおカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせたのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H<sub>XL</sub>), G2000H (H<sub>XL</sub>), G3000H (H<sub>XL</sub>), G4000H (H<sub>XL</sub>), G5000H (H<sub>XL</sub>), G6000H (H<sub>XL</sub>), G7000H (H<sub>XL</sub>), TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0071】また試料は以下のようにして作製する。

【0072】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分に振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ（ポアサイズ 0.45～0.5μm、例えば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンスジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0073】本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂の含有量は、全結着樹脂100重量部に対して通常0.1～50重量部、好ましくは0.2～40重量部、さらに好ましくは0.5～30重量部である。0.1重量部未満の場合には、添加効果が発現されず、また、50重量部を超えるとトナーの帯電性や定着性や画像形成装置とのマッチングに問題を生じるようになる。

【0074】本発明に好適なトナー形状としては、トナーの個数基準の粒径頻度分布における円相当個数平均粒子径D1（μm）が2～10μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることが好ましい。これらの形状にトナーの粒子形状を精密に制御することにより、現像性と転写性をバランス良く改善することができる。

【0075】トナーの円相当個数平均粒子径D1（μm）を2～10μmと小粒径化することにより、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパターンの現像での再現性が良好なものとなる。しかし、一般にトナー粒子を小粒径化すると、必然的に微小粒径のトナーの存在率が高くなるため、トナーを均一に帯電させることが困難となり画像カブリを生じるばかりか、静電潜像担持体表面への付着力が高くなり、結果として転写残トナーの増加を招いていた。

【0076】しかし、本発明のトナーは、円形度頻度分布の円形度標準偏差を0.035未満とすることで現像性や転写性の環境変動に対する安定性、更には耐久性が良好なものとなる。その理由として本発明者らは、現像工程においてトナー担持体上にトナーの薄層を形成する際に、トナー層規制部材の規制力を通常よりも強くしても十分なトナーコート量を保つことができるため、トナー担持体に対するダメージを与えることなくトナー担持体上のトナー帯電量を適正なものとするのが可能となるからだと考えている。

【0077】また、円形度頻度分布の平均円形度を、0.970～0.995、好ましくは0.980～0.995とすることにより、従来では困難であった小粒径を呈するトナーの転写性が大幅に改善されると共に低電位潜像に対する現像能力も格段に向上する。特にデジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合に有効である。

【0078】平均円形度が0.970未満の場合、転写性が悪化するばかりか、現像性が低下する。また、平均円形度が0.995を超えるとトナー表面の劣化が著しいものとなり耐久性等に問題を生じるようになる。

【0079】特に上の如き傾向は、複数のトナー像を現像／転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合に顕在化する。すなわち、フルカラー画像の生成においては、4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には色ムラやカラーバランスの面で問題が生じ易く、高画質のフルカラー画像を安定して出力することが困難となる。

【0080】本発明におけるトナーの円相当径、円形度及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置FPIA-1000型（東亜医用電子社製）を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0081】

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0082】ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さで定義する。

【0083】本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に1.00を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0084】

本発明において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均粒子径 $\bar{d}_1$ と粒径標準偏差SDdは、粒度分布の分割点iでの粒径(中心値)を $d_i$ 、頻度を $f_i$ とすると次式から算出される。

【0085】

\*【0086】

【数2】

$$\text{円相当個数平均粒子径 } \bar{d}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (f_i \times d_i)}{\sum_{i=1}^n (f_i)}$$

$$\text{粒径標準偏差 SDd} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{d}_1 - d_i)^2}{\sum_{i=1}^n (f_i)} \right\}^{1/2} \quad 10$$

\*

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 $\bar{c}$ と円形度標準偏差SDcは、粒度分布の分割点iでの円形度(中心値)を $c_i$ 、頻度を $f_{ci}$ とすると、次式から算出される。

【0087】

【数3】

$$\text{平均円形度 } \bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^m (c_i \times f_{ci})}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})}$$

$$\text{円形度標準偏差 SDc} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{c} - c_i)^2}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})} \right\}^{1/2} \quad 20$$

【0088】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用い、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機UH-50型(エスエムテ社製)に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものをを用い、5分間分散処理を用い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。

【0089】トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000~1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、トナーの円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0090】本発明のトナーにおいて使用される結着樹脂は、トナーを製造する際に用いられるものであれば特に限定されるものではない。本発明に使用される結着樹脂の具体例としては、以下の重合性単量体単独の重合体、又は、重合性単量体単独の重合体の混合物、あるいは、2種以上の重合性単量体の共重合生成物が用いられる。更に具体的にはスチレン-アクリル酸系共重合体あるいはスチレン-メタクリル酸系共重合体が好ましい。

【0091】重合性単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、

p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピリドン等の如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；前述のα、β-不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類が挙げられる。

【0092】本発明のトナー用樹脂に用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、



ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジブロビレングリコールジアクリレート、ポリブロビレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0093】多官能の架橋剤としてペンタエリスリトリルリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールブロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。

【0094】本発明のトナーに使用可能な重合開始剤としては、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパーバレート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルキミルパーオキサイド、ジキミルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)オクタン、 $n$ -ブチル4,4-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)バリレート、2,2-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ブタン、1,3-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ- $\alpha$ -ブチルジパーオキシイソフタレート、2,2-ビス(4,4-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシ $\alpha$ -メチルサクシネート、ジ- $\alpha$ -ブチルパー

オキシジメチルグルタレート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシアゼラート、2,5-ジメチル-2,5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコールビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシカーボネート)、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシトリメチルアジベート、トリス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。

【0095】これら重合開始剤は、単独で使用しても良く、また併用して使用しても良い。その使用量はモノマー100重量部に対し、0.05~15重量部、より好ましくは0.2~10重量部の濃度で用いられる。

【0096】トナーのガラス転移点 $T_g$ は定着性、保存性の観点から40℃~75℃が好ましく、さらに50℃~70℃がより好ましい。

【0097】本発明に係るトナーのガラス転移点 $T_g$ の測定には例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定を行う。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明においては、試料を1回昇温させ前履歴をとった後、急冷し、再度温度速度10℃/min、温度0~200℃の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0098】一方、本発明のトナーはトナー中に残存するモノマー量が500ppm以下であり、好ましくは150ppm以下であり、更に好ましくは50ppm以下である。トナー中に残存するモノマー量が500ppmを超えると、トナーの帯電性や耐ブロッキング性に問題を生じる。

【0099】本発明において残存モノマーは、後述する結着樹脂の製造や直接重合法によりトナーを製造する際の未反応モノマーであるが、未反応モノマーから派生する低分子量の副生成物、例えばスチレンの酸化分解から生じるベンズアルデヒドや安息香酸等も含まれる。

【0100】トナー中の残存モノマーを低減する方法としては、公知の方法を適用することが可能で、例えば結着樹脂の製造や直接重合法によりトナーを製造する際に開始剤の添加方法や反応温度をコントロールすることで残存モノマーを抑制したり、重合後に蒸留を行うことで残存モノマーを除去することができる。また、粉碎法によりトナーを製造する場合には、ニーダー等により原材料を加熱混練する際に減圧して除去したり、重合法によりトナーを製造する際にはスプレードライ等の利用により比較的効率良く残存モノマーを除去することができる。特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合には、トナー粒子を加熱乾燥する際にも除去することが可能で、円錐型混合機(乾燥機)を用い、加熱減圧下で攪拌しながら処理する。この場合、一般的には、トナー中の水分の乾燥に留まるものの攪拌条件と処理時間を調整することにより、残存モノマーの除去のみならず、トナー

粒子の球形化処理を同時に施すことが可能で、トナーの形状を好ましいものとすることができる。

【0101】トナー中の残存モノマー量を500ppm以下として、所望のトナー形状とするためには、13.3kPa(100Torr)以下の減圧下で、35℃以上から結着樹脂成分のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以下の温度範囲で4時間以上加熱攪拌処理することで達成される。従来のトナーは、この様な処理条件下では残存モノマーの除去が困難であったり、トナー粒子同士の凝集や合一を生じていたが、本発明のトナーは、ワックス成分の分散状態と熱的特性を後述の如きに特定することにより、残存モノマーのトナー内部からの除去が容易になると共に、上記の如きトナー粒子の球形化処理に対してもトナーの粗粒化やワックス成分による影響を最小限とすることができるので、非常に有効なものとなる。

【0102】本発明において、トナー中の残存モノマーの定量方法については、①熱天秤等により、加熱時の重量減少量として測定する熱重量測定(TG)を用いる方法、②ガスクロマトグラフィー(GC)を用いる方法等の公知の方法を適用することができる。これらの中でもGCを用いる方法は、特に有効な方法である。

【0103】本発明において、トナー中の残存モノマーをTGにより定量する場合、サンプルを200℃まで加熱した際に観測される加熱減量分より求められる。具体例を以下に記す。

【0104】<TGの測定条件>

装置 : TGA-7, PE7700 (パーキンエルマー社製)

昇温速度 : 10℃/min

測定環境 : N<sub>2</sub>雰囲気下

【0105】また、トナー中の残存モノマーをGCを用いて定量する場合の具体例を以下に記す。

【0106】<GCの測定条件>

装置 : GC-14A (島津製作所社製)

カラム : 溶融シリカキャピラリカラム (J&WSCIENTIFIC社製 ; サイズ…30m×0.249mm、液相…DBWAX、膜厚…0.25μm)

【0107】試料 : 2.55mgのDMFを内部標準とし、100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次に現像剤400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5μmのフィルターで濾過する。打ち込み試料量は4μlとする。

【0108】

検出器 : FID (スプリット比…1:20)

キャリアガス : N<sub>2</sub>ガス

オープン温度 : 70℃→220℃ (70℃で2分待機後、5℃/分の割合で昇温)

注入口温度 : 200℃

検出器温度 : 200℃

【0109】検量線の作成 : サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマー内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0110】本発明の結着樹脂中には上記結着樹脂成分の他に、本発明の效果に悪影響を与えない範囲で、該結着樹脂成分の含有量より少ない割合でワックスとして以下の化合物を含有させても良い。

【0111】例えば、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、低分子量ポリエチレン又は低分子量ポリプロピレンの如き脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどである。中でも好ましく用いられるワックスは、低分子量ポリプロピレン及びこの副生成物、低分子量ポリエステルおよびエステル系ワックス、脂肪族の誘導体である。これらのワックスから、種々の方法によりワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また、分別後に酸化やブロック共重合、グラフト変性を行っても良い。

【0112】本発明に係るワックス成分は、透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断面観察において、該ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び/又は紡錘形で島状に分散されている。

【0113】本発明において、上記の如きワックス成分の分散状態は以下の様に定義される。すなわち、前述のフロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの重量基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当重量平均径D<sub>4</sub>(μm)に対し、D<sub>4</sub>×0.9以上であり、D<sub>4</sub>×1.1以下の長径を有するトナーの断面を20箇所選り出す。そして、各トナーの断面の長径Rと、長径Rであるトナーの断面中に存在しているワックス成分に起因する相分離構造の中で、最も大きい長径rを計測し、r/Rの相加平均値を求める。r/Rの相加平均値が0.05≤r/Rの相加平均値≤0.95を満たす分散状態にある場合、ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び/又は紡錘形で島状の分散状態を有しているものとする。

【0114】ワックス成分を上記の如き分散させ、トナー中に内包化させることによりトナーの劣化や画像形成装置への汚染等を防止することができる。特にr/Rの平均値が0.25≤r/R≤0.90を満たす分散状態にある場合、良好な帯電性が維持され、ドット再現に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となるので好ましい。この加熱時にはワックス成分が効率良く作用するため、低温定着性と耐オフセット性を満足なものとする。

【0115】本発明においてトナーの断面を観察する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にト

ナー粒子を十分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化テニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いトナーの断面形態を観察する。本発明においては、用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化テニウム染色法を用いることが好ましい。後記の実施例で得られたトナー粒子は、低軟化点物質が外殻樹脂で内包化されていることが観測された。

【0116】本発明に係るワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることが好ましく、特に該最大吸熱ピークのピーク温度と該オンセット温度の温度差が7～50℃の範囲であることが好ましい。

【0117】昇温時のDSC曲線において、上記温度領域で溶融するワックス成分を用いることにより、他の添加剤の分散性を良好なものとすることができると共に、ワックス成分自身を前述の如き分散状態に容易にコントロールすることができる。

【0118】これによりトナーの良好な定着性はもとより、該ワックス成分による離型効果が効果的に発現され、十分な定着領域が確保されると共に、従来から知られるワックス成分による現像性、耐ブロッキング性や画像形成装置への悪影響が排除されるのでこれらの特性が格段に向上する。特に粒子形状が球形化するに従い、トナーの比表面積は減少していくので、ワックス成分の分散状態をコントロールすることは、非常に効果的なものとなる。

【0119】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定し、その挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0120】測定方法は、「ASTMD3418-82」に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、ワックス成分のみを測定する場合、1回昇温-降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。また、トナー中に含まれる状態で測定される場合には、前履歴を取らず、そのまま測定されるDSC曲線を用いる。

【0121】本発明のトナーに好適な着色剤としては、カーボンブラック、グラファイト、チタンホワイトやその他あらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としてC. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレ

ッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガニン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ビグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0122】また、本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、次の様なものが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ビグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ビグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0123】かかる顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。かかるマゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. ディスバースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスバースバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の塩基性染料が挙げられる。

【0124】その他の着色顔料として、シアン用着色顔

10

20

30

40

50

料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45又は銅フタロシアニン顔料等である。

【0125】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、C. I. バットイエロー1、3、20等が挙げられる。

【0126】これらは通常、結着樹脂100重量部に対して、0.1~60重量部、好ましくは0.5~20重量部使用される。

【0127】本発明に係るトナーを作製するには、公知の方法が用いられるが、例えば、ジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩と、結着樹脂、ワックス、着色剤としての顔料・染料又は磁性体、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎、分級を行なって本発明に係る現像剤を得ることができる。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0128】また、ジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩と、重合性単量体、架橋剤、重合開始剤、ワックス、着色剤としての顔料・染料又は磁性体、その他の添加剤等を混合分散し、界面活性剤等の存在下、水系中で懸濁重合することにより重合性着色樹脂粒子を合成し、固液分離、乾燥の後分級を行なって本発明に係る現像剤を得ることができる。

【0129】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末をトナー粒子に外添することが好ましい。本発明に好適に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（特に $30\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものである。使用量としては、トナー粒子100重量部に対してシリカ微粉末0.01~8重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが良い。

【0130】該シリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化及び帯電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用しても良い。

【0131】トナーの現像性及び耐久性を向上させるために次の無機粉体を添加することも好ましい。マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；チタン酸カルシウ

ム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アバタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉体が好ましい。

【0132】更に次のような滑剤粉末をトナーに添加しても良い。テフロン、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステル

の如き脂肪酸誘導体；硫化モリブデンが挙げられる。  
【0133】本発明のトナーは、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものが使用可能である。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径 $20\sim300\text{ }\mu\text{m}$ の粒子がキャリア粒子として使用される。

【0134】キャリア粒子の表面は、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質を付着または被覆されているものが好ましい。

【0135】本発明のトナーは、磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。磁性トナーに使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。これらは適宜疎水化処理等の表面処理を施しても良い。

【0136】これらの磁性材料は平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては結着樹脂100重量部に対し $20\sim200$ 重量部、特に好ましくは結着樹脂100重量部に対し $40\sim150$ 重量部が良い。

【0137】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

【0138】製造例(1)

高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用

四つ口フラスコ中に、Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液を添加し回転数を9000rpmに調整し、63℃に加温せしめた。ここにCaCl<sub>2</sub>水溶液を徐々に添加し、微小な難水溶性 \*

・スチレン単量体	75部
・エチルヘキシルアクリレート単量体	25部
・ジビニルベンゼン単量体	0.3部
・1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン ポリカーボネート(メインピーク分子量10000)	8部
・シアン着色剤(C. I. ピグメントブルー15)	6部
・酸化ポリエチレン樹脂(分子量3200, 酸価8mg KOH/g)	5部
・化合物(15)	2部

上記材料をボールミルを用い3時間分散させた後、ボールミルより内容物を単離した。この内容物121.3部に対して、離型剤(エステルワックス)10部と、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10部を添加した重合性単量体組成物を、前記水系分散媒体中に投入し回転数9000rpmを維持しつつ造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させ重合を終了した。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて難水溶性分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥して、青色粒子(1)を得た。

【0140】この青色粒子(1)の円相当個数平均粒子径D1は6.0μm、平均円形度は0.992、円形度標準偏差は0.029、円形度0.950未満のトナー粒子は10個数%であった。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、44ppmであった。

【0141】また、着色粒子(1)のTEMによる断面観察を行ったところ、トナーの樹脂中に相分離構造が見られ、ワックス成分がトナー粒子中に球状に分散していた。

【0142】更に、着色粒子(1)のDSC分析を行ったところ、オンセット温度が45℃、最大吸熱ピークが65℃の熱特性を有していた。

【0143】上記着色粒子(1)100部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET:270m<sup>2</sup>/g)1.5部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明のシアントナー(1)とした。

【0144】さらに該シアントナー(1)7部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径:45μm)93部とを混合して、磁気ブラシ用二成分系青色現像剤(1)を調製した。

#### 【0145】製造例(2)~(9)

製造例(1)における処方、表1に示す部分のみ変更する他は、製造例(1)同様の方法で、着色粒子(2)~(9)、トナー(2)~(9)、及び二成分系現像剤(2)~(9)を調製した。なお、各処方におけるジル

\*分散剤を含む水系分散媒体を調製した。  
【0139】一方、

コニウム錯体及びジルコニウム錯塩の量、着色剤の量は製造例(1)に準ずる。

#### 【0146】比較製造例(1)

製造例(1)において、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンポリカーボネートをp-ターシャリーブチルフェノールと1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンが炭酸を介してエステル結合した化合物を15部にした他は製造例(1)と同様に、比較用着色粒子(1)、比較用シアントナー

(1)および比較用現像剤(1)を調製した。この比較用青色粒子(1)の円相当個数平均粒子径D1は6.0μm、平均円形度は0.975、円形度標準偏差は0.037、円形度0.950未満のトナー粒子は12個数%であった。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、300ppmであった。

【0147】これら得られた粒子の円相当個数平均粒子径D1(μm)、平均円形度、円形度標準偏差について表1にまとめる。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらのトナー中の揮発量の分析結果についても合わせて表1にまとめる。なお、表中のポリカーボネートの記号は以下に示したポリカーボネートである。

【0148】(1):1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンポリカーボネート(メインピーク分子量10000)

(2):1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンポリカーボネート(メインピーク分子量4500)

(3):2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンポリカーボネート(メインピーク分子量4000)

(4):p-ターシャリーブチルフェノールと1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンが炭酸を介してエステル結合した化合物(メインピーク分子量600)

【0149】

【表1】

	主成分 および 主成分	トナー処方			円相当径-円形度スキャタグラム				揮発分	トナー粒子 の前面径	
		ポリカーボ ネートの 分子重	ポリカーボ ネートの 分子重	着色剤	円相当個数 平均径 D1	平均 円形度	円形度 標準偏差	0.950 未満			
製造例 (1)	着色粒子 (1)	(15)	(1)	10000	C.I.ピグメントブルー-15	6.0 μm	0.992	0.029	10個数%	44ppm	球状
製造例 (2)	着色粒子 (2)	(15)	(2)	4500	カーボンブラック (BET比表面積 80m <sup>2</sup> /g)	5.9 μm	0.980	0.025	10個数%	39ppm	球状
製造例 (3)	着色粒子 (3)	(15)	(2)	4500	C.I.ピグメントレッド37	5.9 μm	0.985	0.022	10個数%	40ppm	球状
製造例 (4)	着色粒子 (4)	(19)	(1)	10000	C.I.ピグメントイエロー-9	6.0 μm	0.990	0.028	12個数%	45ppm	球状
製造例 (5)	着色粒子 (5)	(28)	(2)	4500	C.I.ピグメントレッド37	5.0 μm	0.987	0.030	10個数%	39ppm	球状
製造例 (6)	着色粒子 (6)	(31)	(2)	4500	C.I.ピグメントブルー-17	5.5 μm	0.990	0.022	10個数%	39ppm	球状
製造例 (7)	着色粒子 (7)	(40)	(1)	10000	C.I.ピグメントブルー-17	5.5 μm	0.975	0.025	8個数%	45ppm	球状
製造例 (8)	着色粒子 (8)	(45)	(3)	4000	C.I.ピグメントレッド10	5.8 μm	0.975	0.027	8個数%	50ppm	紡錘型の 島状
製造例 (9)	着色粒子 (9)	(48)	(3)	4000	C.I.ピグメントレッド10	6.9 μm	0.980	0.025	8個数%	55ppm	紡錘型の 島状
比較 製造例 (1)	比較着色 粒子 (1)	(15)	(4)	600	C.I.ピグメントブルー-15	6.0 μm	0.975	0.037	12個数%	300ppm	紡錘型の 島状

【0150】

## 製造例 (10)

- ・ スチレン・2-エチルヘキシルアクリレート共重合樹脂 100部  
(ガラス転移温度65℃)
- ・ C. I. ピグメントレッド112 5部
- ・ ポリカーボネート (1) 10部
- ・ 酸化ポリエチレン樹脂 (分子量1800, 酸価15mg KOH/g) 5部
- ・ 化合物 (15) 2.5部

を混合し、二軸エクストルuderで熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した。更に、熱風中に噴霧し、加熱処理することにより球形化した後に分級し、マゼンタ粒子 (10) を得た。このマゼンタ粒子 (10) の円相当個数平均粒子径D1は6.0  $\mu$ m、平均円形度は0.950、円形度標準偏差は0.036、円形度0.950未満のトナー粒子は14個数%であった。また、ガスクロマト

グラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、30ppmであった。

【0151】このマゼンタ粒子 (10) 100部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体 (BET: 300  $m^2/g$ ) 1.5部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、マゼンタトナー (10) を得た。

【0152】さらに該マゼンタトナー (10) 7部と樹

脂コート磁性フェライトキャリア（平均粒子径：45  $\mu\text{m}$ ）93部とを混合して、磁気ブラシ用二成分系マゼンタ現像剤（10）を調製した。

【0153】製造例（11）～（13）

製造例（10）における処方を、表2に示す部分のみ変更する他は、製造例（10）同様の方法で、トナー（11）～（13）、及び二成分系現像剤（11）～（13）を調製した。これら得られた粒子の円相当個数平均粒子径D1（ $\mu\text{m}$ ）、平均円形度、円形度標準偏差について表2にまとめる。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析結果についても合わせて表2にまとめる。

【0154】比較製造例（2）

製造例（10）において、熱風中に噴霧し、加熱処理する工程を省略した他は製造例（10）と同様にして、比較用着色粒子（2）、比較用マゼンタトナー（2）および比較用現像剤（2）を調製した。この比較用青色粒子（2）の円相当個数平均粒子径D1は6.0  $\mu\text{m}$ 、平均円形度は0.915、円形度標準偏差は0.036、円形度0.950未満のトナー粒子は14個数%であった。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、31ppmであった。

【0155】また、このマゼンタ粒子（10）のTEMによる断面観察を行ったところ、トナーの樹脂中に相分離構造が見られ、ワックス成分がトナー粒子中に紡鐘型の島状に分散していた。

【0156】さらに、このマゼンタ粒子（10）のDSC分析を行ったところ、オンセット温度が45℃、最大吸熱ピークが63℃の熱特性を有していた。

【0157】比較製造例（3）～（5）

製造例（10）における処方を、表2に示す部分を変更し、且つ粉碎条件を適宜コントロールする他は、製造例（10）同様の方法で、比較着色粒子（3）～（5）、トナー（3）～（5）、及び比較用二成分系現像剤（3）～（5）を調製した。なお、各処方におけるジルコニウム錯体及びジルコニウム錯塩の量、着色剤の量は製造例（10）に準ずる。

【0158】実施例（10）～（13）、比較製造例（2）～（5）で得られた粒子の円相当個数平均粒子径D1（ $\mu\text{m}$ ）、平均円形度、円形度標準偏差について表2にまとめる。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析結果についても合わせて表2にまとめる。

【0159】

【表2】

		トナー処方				円相当径-円形度スキッタグラム				揮発分	トナー粒子の断面形状
		Zr焼体およびZr焼型	ポリカーボネート	ポリカーボネートの分子重	着色剤	円相当径 平均値 D1	円形度 平均値	円形度 標準偏差	0.950未満		
製造例 (10)	着色粒子 (10)	(15)	(1)	10000	CLビグメントレッド112	8.0 $\mu$ m	0.965	0.028	10個数%	30ppm	紡錘型の島状
製造例 (11)	着色粒子 (11)	(15)	(1)	10000	CLビグメントブルー10	5.9 $\mu$ m	0.960	0.030	13個数%	30ppm	紡錘型の島状
製造例 (12)	着色粒子 (12)	(16)	(3)	4000	カーボンブラック (BET比表面積 80m <sup>2</sup> /g)	5.9 $\mu$ m	0.965	0.032	10個数%	35ppm	紡錘型の島状
製造例 (13)	着色粒子 (13)	(15)	(2)	4500	CLビグメントイエロー2	6.0 $\mu$ m	0.970	0.030	12個数%	25ppm	紡錘型の島状
比較製造例 (2)	比較着色粒子 (2)	(15)	(1)	10000	CLビグメントレッド112	6.0 $\mu$ m	0.915	0.036	14個数%	60ppm	微分散
比較製造例 (3)	比較着色粒子 (3)	(15)	(4)	600	CLビグメントブルー10	5.3 $\mu$ m	0.910	0.045	20個数%	350ppm	微分散
比較製造例 (4)	比較着色粒子 (4)	(15)	(3)	4000	カーボンブラック (BET比表面積 80m <sup>2</sup> /g)	1.9 $\mu$ m	0.915	0.039	25個数%	61ppm	微分散
比較製造例 (5)	比較着色粒子 (5)	(15)	(4)	600	CLビグメントイエロー2	12.0 $\mu$ m	0.918	0.050	30個数%	340ppm	微分散

### 【0160】実施例1～13及び比較例1～2

本実施例に用いた画像形成装置について以下に説明する。

【0161】図1は電子写真プロセスを利用したカラー画像形成装置（複写機あるいはレーザービームプリンター）である。

【0162】1は第1の画像担持体としてのドラム状の電子写真感光体（以下感光ドラムと記す）であり、矢印の方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転駆動される。

【0163】感光ドラム1は回転過程で、一次帯電器2により所定の極性・電位に様に帯電処理され、次いで不図示の像露光手段3による露光3を受ける。このようにして目的のカラー画像の第1の色成分像（例えばイエロー色成分像）に対応した静電潜像が形成される。

【0164】次いで、その静電潜像が第1の現像器（イ

エロー色現像器41）により第1色であるイエロー成分像に現像される。この時第2～第4の現像器、即ちマゼンタ現像器42、シアン色現像器43、およびブラック色現像器44は作動しておらず、感光ドラム1には作用していないので、上記第1色のイエロー成分画像は上記第2～第4の現像器による影響を受けない。

【0165】中間転写ベルト40は、矢印の方向に感光ドラム1と同じ周速度で回転駆動される。

【0166】感光ドラム1上に形成された上記第1色のイエロー成分像が、感光ドラム1と中間転写ベルト40とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラ62を介してバイアス電源49から中間転写ベルト40に印加される一次転写バイアスによって形成される電界により、中間転写ベルト40の外周面に順次転写（一次転写）されていく。

【0167】中間転写ベルト40に対応する第1色のイ



エロートナー画像の転写を終えた感光ドラム1の表面は、第1のクリーニング装置53により清掃される。

【0168】以下、同様に第2色のマゼンタトナー画像、第3色のシヤントナー画像、第4色のブラクトナー画像が順次中間転写ベルト40上に重ね合わせて転写され、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー画像が形成される。

【0169】63は二次転写ローラで、二次転写対向ローラ64に対応し平行に軸受させて中間転写ベルト40の下面部に離間可能な状態に配設してある。

【0170】トナー画像を感光ドラム1から中間転写ベルト40へ転写するための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性でバイアス電源49から印加される。その印加電圧は例えば+100V～+2kVの範囲である。

【0171】感光ドラム1から中間転写ベルト40への第1～第3色のトナー画像の一次転写工程において、二次転写ローラ63及び転写残トナー帯電部材52は中間転写ベルト40から離間することも可能である。

【0172】中間転写ベルト40上に転写されたフルカラー画像は、二次転写ローラ63が中間転写ベルト40に当接され、給紙ローラ51から中間転写ベルト40と二次転写ローラ63との当接部分に所定のタイミングで第2の画像担持体である転写材Pが給送され、二次転写バイアスがバイアス電源48から二次転写ローラ63に印加されることにより転写材Pに二次転写される。トナ

ー画像が転写された転写材Pは、定着器55へ導入され加熱定着される。

【0173】転写材Pへの画像転写終了後、中間転写ベルト40には転写残トナー帯電部材52が当接され、感光ドラム1とは逆極性のバイアスを印加することにより、転写材Pに転写されずに中間転写ベルト40上に残留しているトナー（転写残トナー）に感光ドラム1と逆極性の電荷が付与される。

10 【0174】前記転写残トナーは、感光ドラム1との当接部およびその近傍において感光ドラム1に静電的に転写されることにより、中間転写ベルト40がクリーニングされる。

20 【0175】温度25℃、相対湿度55%環境下、および温度32℃、相対湿度75%環境下、4枚（A4縦サイズ）／分のプリントアウト速度で、現像剤を現像器に逐次補給しながら単色での間欠モード（すなわち、一枚印字する度に5秒停止し、トナーの劣化を促進させるモード）で現像剤（1）～（13）及び比較製造例（1）～（2）についてプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0176】以上の評価結果を表3にまとめる。また、画像形成装置とのマッチングについて表4にまとめる。

【0177】

【表3】

## プリントアウト画像評価

		25℃, 相対湿度55%			32℃, 相対湿度75%		
		現像特性			現像特性		
		画像濃度	画像ムラ	画像カブリ	画像濃度	画像ムラ	画像カブリ
実施例1	現像剤(1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	現像剤(2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	現像剤(3)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	現像剤(4)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	現像剤(5)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	現像剤(6)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	現像剤(7)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	現像剤(8)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	現像剤(9)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	現像剤(10)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	現像剤(11)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	現像剤(12)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例13	現像剤(13)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	比較現像剤(1)	△	△	△	△	×	△
比較例2	比較現像剤(2)	△	△	×	×	×	×

画像形成装置とのマッチング評価

		プロセスとのマッチング			
		中間転写体	一次帯電器 汚染	ドラム融着	トナー飛散
実施例1	現像剤 (1)	◎	◎	◎	◎
実施例2	現像剤 (2)	◎	◎	◎	◎
実施例3	現像剤 (3)	◎	◎	◎	◎
実施例4	現像剤 (4)	◎	◎	◎	◎
実施例5	現像剤 (5)	◎	◎	◎	◎
実施例6	現像剤 (6)	◎	◎	◎	◎
実施例7	現像剤 (7)	◎	◎	◎	◎
実施例8	現像剤 (8)	◎	◎	◎	◎
実施例9	現像剤 (9)	◎	◎	◎	◎
実施例10	現像剤 (10)	◎	◎	◎	◎
実施例11	現像剤 (11)	◎	◎	◎	◎
実施例12	現像剤 (12)	◎	◎	◎	◎
実施例13	現像剤 (13)	◎	◎	◎	◎
比較例1	比較現像剤 (1)	△	×	×	△
比較例2	比較現像剤 (2)	△	×	×	△

【0179】実施例1～13において、画像形成装置とのマッチングが良好であったが、これは、トナー形状が球形で摩擦により帯電付与されやすいものであること、及び有機ジルコニウム化合物とポリカーボネートを含む現像剤が画像形成装置を汚染しないことによるものであるとの二点が相乗的に作用した結果であると考えられる。また、これら実施例トナーは、常温常湿および高温高湿環境下において良好な画像特性を示したが、これは、有機ジルコニウム化合物とポリカーボネートの組み合わせによるものと考えられる。

#### 【0180】実施例14

本実施例では市販のレーザービームプリンターLBPEX（キヤノン社製）にリユース機構を取り付け改造し、再設定して用いた。即ち、図2において、感光体ドラム70上の未転写トナーを該感光体ドラムに当接しているクリーナー71の弾性ブレード72によりかき落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー内部へ送り、更にクリーナースクリュー73を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ74によってホッパー75を介して現像器76に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付け、一次帯電ローラー77としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光（600dpi）に

より暗部電位 $V_d = -700V$ 、明部電位 $V_l = -200V$ を形成した。トナー担持体として表面にカーボンブラックを分散した樹脂をコートした表面粗度 $R_a$ が1.1を呈する現像スリーブ78を感光ドラム面の移動速度に対して1.1倍となる様に設定し、次いで、感光体ドラムと該現像スリーブとの間隙（S-D間）を $270\mu m$ とし、トナー規制部材としてウレタンゴム製ブレードを当接させて用いた。また、加熱定着装置の設定温度は $150^\circ C$ とした。

【0181】以上の設定条件で、常温常湿（ $25^\circ C$ 、60%RH）環境下、12枚（A4縦サイズ）/分のプリントアウト速度で、トナー（1）を逐次補給しながら間歇モード（すなわち、100枚プリントアウトする毎に30分間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード）で5000枚プリントアウトを行い、得られたプリントアウト画像について評価したところ、画像濃度が良好で且つ安定し、画像カブリがほとんどない、良好な画像出力結果が得られた。また、画像形成装置と上記トナーとのマッチングにおいても良好であった。

#### 【0182】実施例15及び16

図1に示す画像形成装置の現像装置を図3に示すものに交換し、常温常湿（ $25^\circ C$ 、60%RH）環境下、トナー担持体面の移動速度が静電潜像担持体面の移動速度に

対し、3.0倍となるように設定し、トナー(1)又は(2)を逐次補給しながら単色での間歇モード(すなわち、1枚プリントアウトする毎に1分間現像器を休止させ、再起動時の現像装置の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)により、前記実施例と同様に評価を行った。

【0183】なお、ここで用いたトナー担持体の表面粗度Raは1.5で、トナー規制ブレードはリン青銅ベース板にウレタンゴムを接着し、トナー担持体との当接面をナイロンによりコートしたものをを用いた。また、加熱

定着装置Hには、図4、5に示した定着装置を用い、加熱体31の検温素子31dの表面温度は140℃、加熱\*

プリントアウト画像評価、画像形成装置とのマッチング評価

		画像特性			プロセスとのマッチング			
		画像濃度	画像ムラ	画像ガリ	中間転写体	一次帯電器汚染	付着	トナー飛散
実施例15	トナー(1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例16	トナー(2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例3	比較トナー(2)	△	△	×	△	×	△	×
比較例4	比較トナー(3)	×	×	×	×	×	△	×
比較例5	比較トナー(4)	△	×	△	△	△	△	△
比較例6	比較トナー(5)	×	△	×	×	×	×	×

#### 【0186】実施例17

図1に示す現像装置を使用して、現像剤(1)～(4)をそれぞれ対応する現像器41、42、43、44に充填して、25℃、相対湿度60%環境下、3枚(A4縦サイズ)／分のプリントアウト速度でフルカラーの画像出力を行い、画像評価を行ったところ、フルカラー再現性に優れ、且つハーフトーンも鮮やかな画像出力が得られた。

#### 【0187】比較例7、8

実施例17同様の方法により、比較用現像剤(2)～(5)を用いてフルカラー画像出力を行ったところ、カラーバランスが異常で、且つ、クリーニング不良由来の現像スジが確認できた。

【0188】本発明の実施例に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

#### 【0189】[プリントアウト画像評価]

##### (1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に10000枚のプリントアウトを終了した時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

◎(優) : 1.35以上

○(良) : 1.25以上、1.35未満、

△(可) : 1.00以上、1.25未満、

\* 体21-シリコーンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー33間の総圧は8kg、加圧ローラーとフィルムのニップは6mmとし、定着フィルム32には、転写材との接触面にPTFE(高分子量タイプ)に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ60μmの耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。以上の結果を表5にまとめる。

#### 【0184】比較例(3)～(6)

実施例11と同様にして、比較用トナー(2)～(5)について評価を行った。以上の結果を表5にまとめる。

#### 【0185】

【表5】

×(不可) : 1.00未満

#### 【0190】(2) 画像ムラ

単色ベタ画像をプリントアウトし、その画像均一性を目視で評価した。

◎ : 非常に良好(均一画像で画像ムラが確認できないレベル)

○ : 良好 (若干の画像ムラが確認できるが、実用上全く問題ないレベル)

△ : 実用可 (画像ムラが確認できるが、実用上可能なレベル)

× : 実用不可 (画像ムラが著しく、実用的に困難なレベル)

#### 【0191】(3) ゴースト

10×10mmのベタ画像を複数個、画像の前半に出し、後半は1ドット1スペースのハーフトーン画像を出し、ハーフトーン画像上に前記画像の痕跡がどの程度出るかで目視で判断した。

◎ : 非常に良好(ゴーストが全く出ていない)

○ : 良好 (ごく僅か出ているがほとんど気にならない程度)

△ : 実用可 (確認できるが、実用上可能なレベル)

× : 実用不可 (ゴーストが目立って発生する)

#### 【0192】[画像形成装置とのマッチング]

##### (1) 中間転写体とのマッチング

中間転写体、ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生

状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

◎：非常に良好（未発生）

○：良好（わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない）

△：実用可（固着や傷があるが、画像への影響が少ない）

×：実用不可（固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる）

【0193】（2）一次帯電器汚染

10000枚現像後の一次帯電器の汚染状態と、その汚染が原因となる画像への影響について目視で評価した。

◎：非常に良好（汚染がほとんどなく、画像欠陥も全く発生していない）

○：良好（汚染が若干確認できるが、画像への影響はない）

△：実用可（汚染があるが、画像への影響が微少である）

×：実用不可（汚染が著しく、一次帯電不良による画像欠陥を生じる）

【0194】（3）ドラム融着

単色ハーフトーン画像を連続300枚プリントアウトし、そのドラム上を目視で評価した。

◎：非常に良好（全くドラム上付着物が確認できないレベル）

○：良好（若干のドラム上付着物が確認できるが、実用上全く問題ないレベル）

△：実用可（ドラム上付着物が確認できるが、実用上可能なレベル）

×：実用不可（ドラム上付着物が著しく、画像上にもその痕跡が確認できるレベル）

【0195】（4）トナー飛散

トナー飛散は、帯電性の悪化に伴うトナー飛散に注目し、10000枚の耐久時に現像容器の上流側トナー飛散抑制部及び下流側トナー飛散抑制部の外表面のトナーによる汚れ、及び現像容器以外のトナーによる汚れを目視で観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

◎：非常に良好（全く認められない）

○：良好（現像容器の上流側トナー飛散抑制部外表面に汚れが若干認められるが、下流側トナー飛散抑制部外表面には汚れが認められない）

△：実用可（現像容器の上流側トナー飛散抑制部の外表面及び下流側トナー飛散防止部の外表面には汚れが認められるが、現像容器以外には汚れが認められない）

×：実用不可（現像容器以外まで汚れが認められる）

【0196】

【発明の効果】本発明によれば、耐環境特性に優れ、多枚数の画出しにおいても高現像性を維持しつつ非画像部に地カブリ等の画像汚染が少なく、かつ、ドラム融着等

の弊害の発生のない現像プロセスとの良好なマッチングが得られるといった工業的に優れたトナー及び画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に好適な画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】未転写トナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。

【図3】本発明の実施例に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【図4】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図5】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【符号の説明】

1 感光体（静電潜像担持体）

2 帯電ローラー

3 露光

30 ステータス

31 加熱体

31a ヒーター基板

31b 発熱体

31c 表面保護層

31d 検温素子

32 定着フィルム

33 加圧ローラー

34 コイルばね

35 フィルム端部規制フランジ

36 給電コネクタ

37 断電部材

38 入口ガイド

39 出口ガイド（分離ガイド）

40 中間転写体

41 イエロー色現像装置

42 マゼンタ色現像装置

43 シアン色現像装置

44 ブラック色現像装置

51 給紙ローラー

52 転写残トナー帯電部材

53 クリーニング装置

55 定着器

62 一次転写ローラー

63 二次転写ローラー

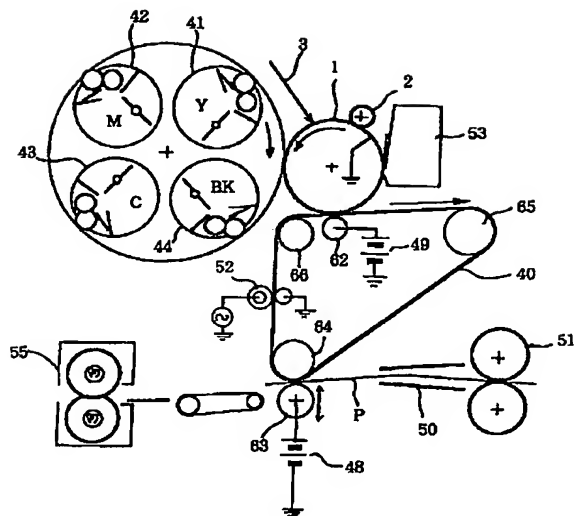
64 二次転写対向ローラー

65 中間転写ベルト支持ローラー

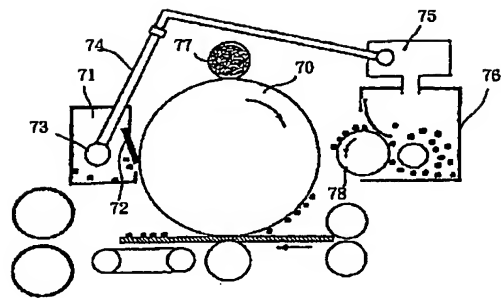
66 中間転写ベルト支持ローラー

P 転写材

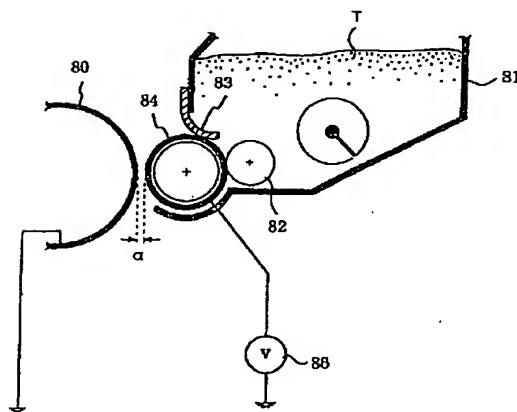
【図1】



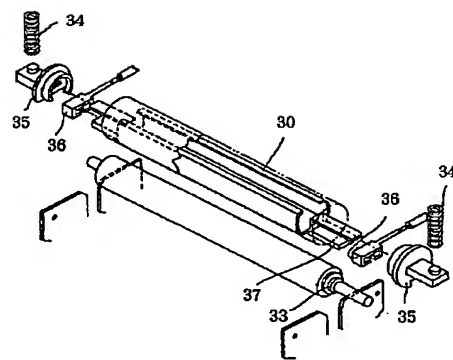
【図2】



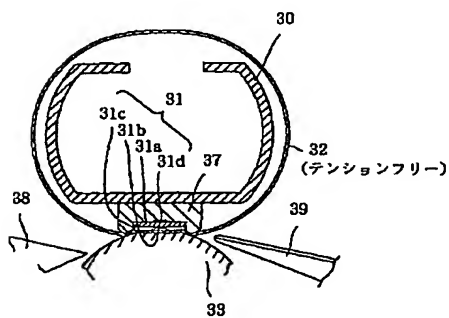
【図3】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	タームコード (参考)	
G 0 3 G	15/08	5 0 7	G 0 3 G	9/08	2 H 0 7 7
	15/16				3 2 1
	15/20	1 0 1			3 6 5
	21/10			15/08	5 0 7 L
				21/00	3 2 6
(72)発明者 河本 恵司		F ターム (参考)		2H003 BB11 CC05	
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ				2H005 AA06 AA15 CA14 CA15 CA25	
ノン株式会社内				DA01 DA07 EA03 EA05 EA06	
(72)発明者 橋本 昭				EA07 EA10 FB01 FB02	
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ				2H032 AA05 BA09	
ノン株式会社内				2H033 BA58 BB01 BE03	
				2H034 BA00 BF00 C801	
				2H077 AD02 AD06 AD13 AE06 EA03	
				EA14 FA01 FA19 FA21	